

Termodinamica geochimica - Programma di CHIMICA FISICA

Descrizione Termodinamica dei Sistemi Macroscopici (E.C., 1, 3-29) - Natura della termodinamica. Visione termodinamica del mondo. Sistema e ambiente circostante. Proprietà o variabili di stato. Processi. Definizione di calore e lavoro. Descrizione matematica di sistemi a una o due variabili. Differenziale totale, esatto e inesatto.

Energia, Entalpia e Prima Legge della Termodinamica (E.C., 2, 32-75) - Interpretazione molecolare delle variazioni di energia. Entalpia. Capacità termica (C_p , C_v). Calorimetro. Q e W per espansioni isoterme e adiabatiche. Calore di reazione (ΔH). Termochimica. Legge di Hess. Entalpie standard. di reazione. Proprietà termiche dell'acqua.

Entropia, Seconda e Terza Legge della Termodinamica (E.C., 3, 85-119) - Reazioni spontanee. Entropia e criterio di spontaneità secondo Clausius. Equazione di Boltzmann (degenerazione-entropia). Ciclo di Carnot. Equilibrio termico. Macchina termica. Pompa termica. Entropia di mescolamento. Entropia assoluta.

Energia Libera, Potenziale Chimico ed Equilibrio (E.C., 4, 123-164; 168-176) - Energia libera di Gibbs (G) e di Helmholtz (A). ΔG come criterio di spontaneità. Significato di G ed A . Energia libera di gas ideali e soluzioni ideali. Energia libera di mescolamento. Potenziale chimico. Dipendenza del potenziale chimico da pressione e concentrazione. Equilibrio chimico. Costante di equilibrio. ΔG standard di reazione. Dipendenza di K_{eq} dalla temperatura (equaz. di van't Hoff) e dalla pressione totale per fasi condensate (appunti). Diagrammi di fase. Equazione di Clausius-Clapeyron. Regola delle fasi di Gibbs.

Diagrammi di fase - Stabilità delle fasi di una sostanza pura in funzione della temperatura (C., 12, 231-234; 238-239; 243). Diagrammi di fase di H_2O e CO_2 . Effetto della P totale sulla P di vapore.

Soluzioni (E.C., 7, 277-306; 310-318) - **Proprietà colligative**. Diminuzione P di vapore, diminuzione T di congelamento, aumento T ebollizione, pressione osmotica. Soluzioni ideali, legge di Raoult e di Henry. Gas reali e fugacità. Soluzioni reali. Determinazione dei coefficienti di fugacità (gas) e di attività (soluzione) e interpretazione fisica.

Diagrammi di fase di soluzioni binarie - Equilibrio liquido-vapore (C., 14, 270-281). Diagrammi pressione-composizione. Regola della leva. Diagrammi temperatura-composizione. Distillazione frazionata. Miscele azeotropiche. Equilibri tra fasi condensate (C., 15, 291-299). Liquidi parzialmente miscibili. Equilibri solido-liquido. Diagrammi eutettici e peritettici.

Celle elettrochimiche (E.C., 9, 367-377) - Equilibri elettrochimici; convenzioni sulle celle; forza elettromotrice; equazione di Nernst; potenziali standard di riduzione. Semireazioni associate alla corrosione. Conduttanza e conduttività. Diagrammi Eh-pH.

Cinetica chimica (M.P.) - Velocità di reazione; ordine, molecolarità; stadi elementari; meccanismi di reazione; effetto della temperatura su costante cinetica; equazioni cinetiche integrate; tempo di dimezzamento; catalisi enzimatica; B.O.D. e metodo di Fujimoto; deficit di ossigeno in corsi d'acqua causato da B.O.D. Utilizzo di proprietà fisiche al posto di concentrazioni.

Diapositive usate per le lezioni:
file pdf scaricabile da Alma Campus:
<http://campus.unibo.it>
→ ricerca per docente: **Modelli**

Testi da cui sono state tratte le diapositive :

- **E.C.:** D. Eisenberg and D. Crothers, *Physical Chemistry with applications to the life sciences*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, 1979.
- **C.:** G.W. Castellan , *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, London.
- **M.P.:** J.W. Moore and R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, J. Wiley & Sons, New York, 1981.

Anche nel periodo che intercorre tra fine lezioni ed esame, per chiarire eventuali dubbi:

E-mail : alberto.modelli@unibo.it

Cos'è la chimica fisica ?

Questa disciplina si basa su quattro principali teorie:

- **Quantomeccanica (→ Spettroscopia)**: moto ed energia di particelle **microscopiche** (molecole, atomi, ioni, elettroni, ...); tutte le proprietà dei materiali e la loro reattività dipendono dalla struttura delle particelle che li compongono. A livello microscopico tutte le forme di energia sono quantizzate, come previsto dalla equazione di Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V_{(x)}\psi = E\psi$$

- **Termodinamica**: al contrario, si occupa delle proprietà dei sistemi **macroscopici** (temperatura, pressione, concentrazione, stato fisico, condizioni di equilibrio, ...) e della conversione tra diverse forme di energia, trascurando le proprietà microscopiche.

- **Cinetica**: studia la **velocità** con cui avvengono le trasformazioni della materia (reazioni chimiche), aspetto che la termodinamica non tratta.

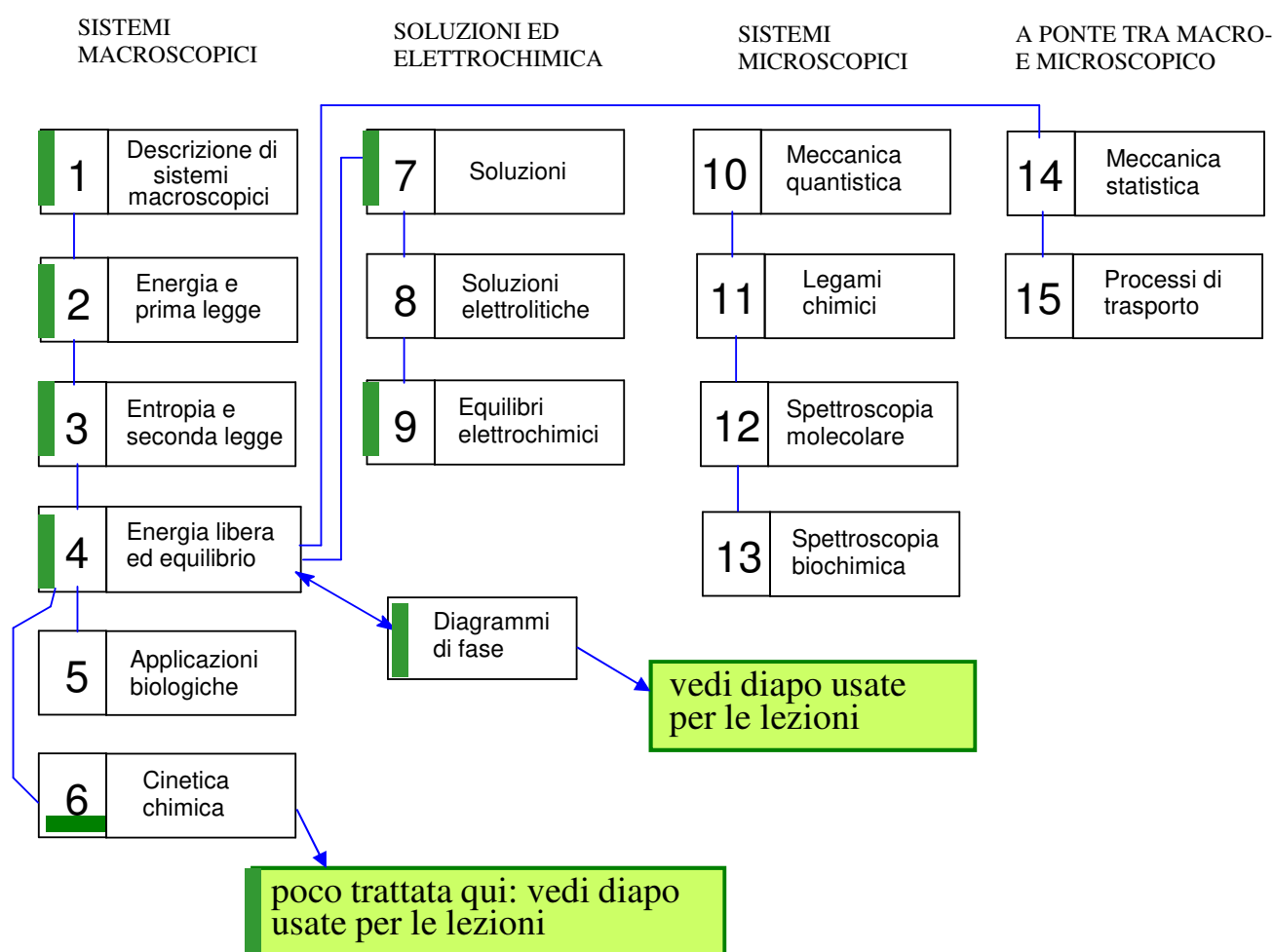
- **Meccanica statistica**: è una sorta di ponte che **unisce il mondo microscopico a quello macroscopico**; partendo dalla struttura dei livelli energetici delle singole particelle (quantomeccanica), prevede proprietà di sistemi macroscopici (termodinamica).

In questo corso tratteremo lo sviluppo e i risultati della più classica di queste teorie, **la termodinamica**, che, stimolata inizialmente dall'avvento del motore a vapore, finì presto con l'acquisire un carattere del tutto generale e pervenire alla formulazione di concetti fondamentali per tutte le discipline scientifiche.

Se resterà tempo, apprenderemo anche le basi della **cinetica chimica**, che si occupa di velocità e meccanismi di reazione, con particolare riferimento a processi di interesse ambientale.

Capitoli del libro di testo di riferimento

D. Eisenberg and D. Crothers, *Physical Chemistry with applications to the life sciences*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, 1979.



Il corso considera solo gli argomenti dei capitoli contrassegnati da barretta verde.

Eisenberg & Crothers, apre il Cap. 2, con il seguente commento sulla termodinamica.

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different the kinds of things it relates, and the more extended is its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced that, within the framework of applicability of its basic concepts, will never be overthrown.

Albert Einstein

NATURA DELLA TERMODINAMICA

Descrive la materia a livello macroscopico, le sue trasformazioni fisiche e chimiche, prevede se un processo avviene spontaneamente oppure non avverrà mai, se una certa sostanza in certe condizioni sarà stabile in fase solida, liquida oppure gassosa, definisce le condizioni di equilibrio, si occupa della conversione tra diverse forme di energia.

Ad esempio, perché NaOH si scioglie spontaneamente in acqua producendo un riscaldamento della soluzione?

Perché anche l'urea si scioglie, ma produce un raffreddamento? Perché oltre ad un certo limite entrambe non si sciolgono più? Perché la compressione esercitata su un cubetto di ghiaccio ne favorisce lo scioglimento, mentre di solito avviene il contrario, ovvero, la compressione di un liquido ne favorisce la solidificazione?

La termodinamica si avvale di **tre sole leggi**, o princìpi, (che sono postulati non dimostrati) e di una miriade di relazioni matematiche (**equazioni di stato**) che correlano le grandezze (**variabili di stato** o proprietà) che caratterizzano il particolare sistema considerato.

È un modello semplificato della realtà fisica, poichè trascura la natura atomica e molecolare della materia, ma, proprio per questa semplicità, è uno strumento formidabile per descrivere la realtà a livello macroscopico.

VISIONE TERMODINAMICA DEL MONDO

La teoria termodinamica descrive il mondo in modo molto semplificato perché trascura la natura particellare della materia. La parte dell'universo considerata (**sistema**) è caratterizzata da un piccolo numero di **proprietà (variabili di stato)**, quali temperatura, pressione, energia, ...

Le interazioni tra il sistema ed il resto dell'universo (**ambiente**) avvengono attraverso un **confine** che li separa. A seconda della permeabilità del confine a **massa**, **calore** e **lavoro**, il sistema è classificato come:

	massa	Q	W
APERTO	SI	SI	SI
CHIUSO	-	SI	SI
ADIABATICO	-	-	SI
ISOLATO	-	-	-

Un sistema si trova in uno **stato definito** quando le sue proprietà hanno valori definiti.

Un sistema si trova in uno **stato di equilibrio** se le proprietà sono costanti nel tempo in assenza di flussi di massa o energia.

Se le proprietà sono costanti nel tempo grazie ad un flusso di energia o massa, il sistema è in uno **stato stazionario**.

PROPRIETA' (VARIABILI DI STATO)

Il valore delle proprietà **NON** dipende da come il sistema è pervenuto nello stato in cui si trova. Una scoperta fondamentale della termodinamica, che giustifica la semplicità del modello utilizzato, è che bastano **poche proprietà** (o variabili di stato) per definire completamente lo **stato di un sistema**.

Il numero preciso delle proprietà sufficienti è stabilito dalla **REGOLA DELLE FASI DI GIBBS**: **$\text{gradi libertà} = c - f + 2$** dove $c = \text{numero componenti indipendenti}$, $f = \text{numero fasi}$

PROPRIETA' ESTENSIVE ED INTENSIVE

Si dicono proprietà estensive quelle il cui valore è proporzionale alle dimensioni del sistema, mentre il valore di quelle intensive non dipende dalle dimensioni del sistema.

TYPE	EXTENSIVE	INTENSIVE
Mass-related	Mass	Density Concentration of solutes
Pressure-volume-temperature	Volume	Specific volume (V/g) Molar volume (V/mol) Pressure Temperature
Thermal energy	Heat capacity Energy Entropy Free energy	Specific heat Molar energy Molar entropy Chemical potential
Some other properties		Dielectric constant Refractive index Viscosity

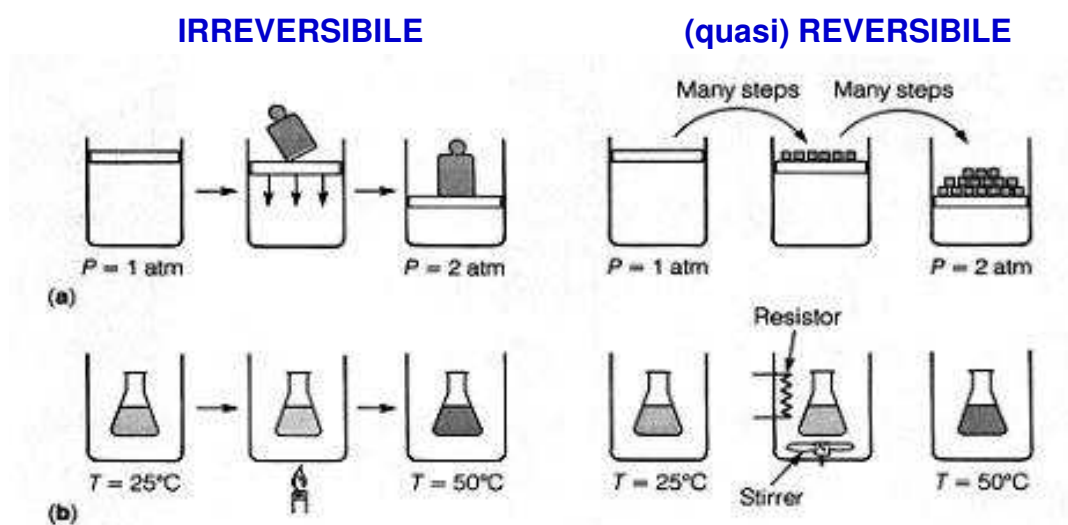
Le proprietà di un sistema sono correlate da relazioni matematiche dette **equazioni di stato**. Possono essere derivate da qualche teoria, ma solitamente sono relazioni stabilite empiricamente come, ad es., la legge dei gas ideali: $PV = nRT$. Un'altra eq. di stato potrebbe essere $V = a + bT + cT^2 + dT^3$, per esprimere il volume di una mole di acqua in funzione di T , a P cost., dove i coefficienti a , b , c e d sono stati determinati empiricamente.

PROCESSI IRREVERSIBILI E REVERSIBILI

Un sistema cambia il suo stato se almeno una proprietà cambia valore. L'evento che causa il cambio di stato è definito **processo**. Perché avvenga, il confine deve essere attraversato da materia o calore o lavoro o qualche loro combinazione.

Irreversibile: procede spontaneamente in una direzione.

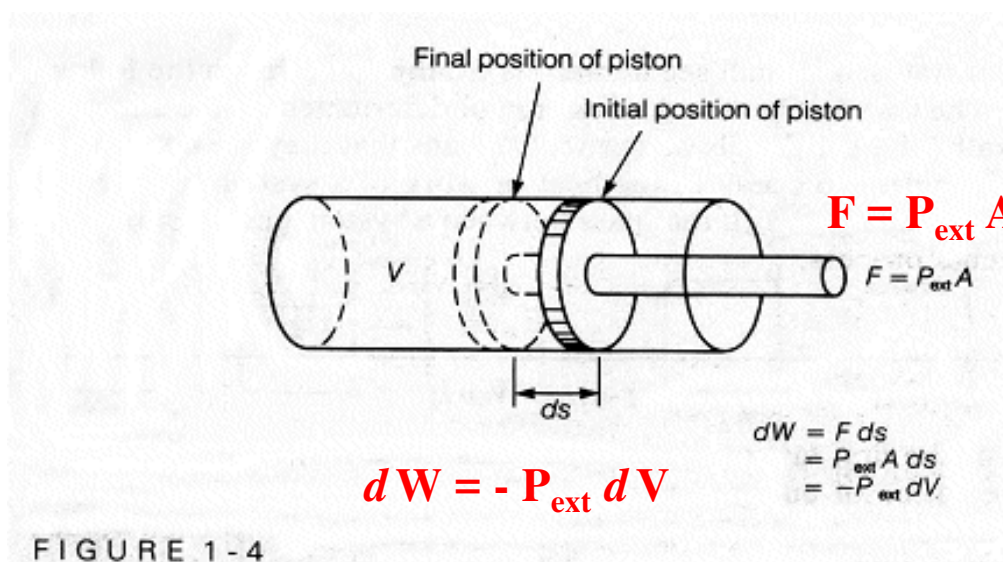
Reversibile: procede attraverso una successione di stati di equilibrio.



Importanti **analogie**: la variazione di ciascuna proprietà è indipendente dal tipo di processo (dipende solo da stato in. e fin.)

Importanti **differenze**: il Q e W che attraversano il confine dipendono anche dal cammino particolare seguito dal processo.

LAVORO DI ESPANSIONE

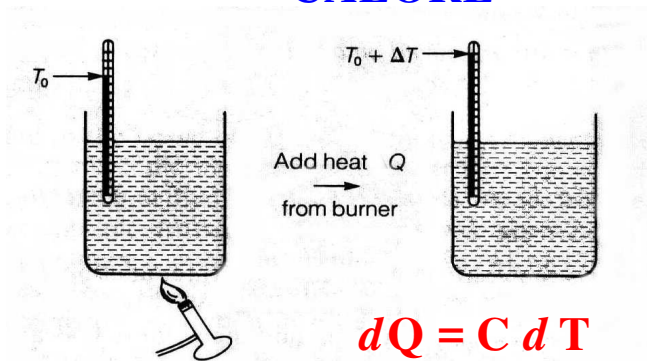


ALTRI TIPI DI LAVORO

TABLE 1 – 3 . *Some types of thermodynamic work.*

TYPE	INTENSIVE VARIABLE	EXTENSIVE DIFFERENTIAL	EXPRESSION FOR WORK
General	Force, F	Change in distance, ds	$W = \int F ds$
→ Expansion	Pressure, P	Volume change, dV	$W = \int P dV$
→ Elevation in a gravitational field	Gravitational force, mg	Change in height, dh	$W = \int mg dh$
→ Electrical	Voltage difference, $\Delta\phi$	Change in charge, dq	$W = \int \Delta\phi dq$
→ Chemical	Chemical potential of component A, μ_A	Change in number of moles, dn_A	$W = \int \mu_A dn_A$
Surface	Surface tension, γ	Change in surface area, dA	$W = \int \gamma dA$

CALORE



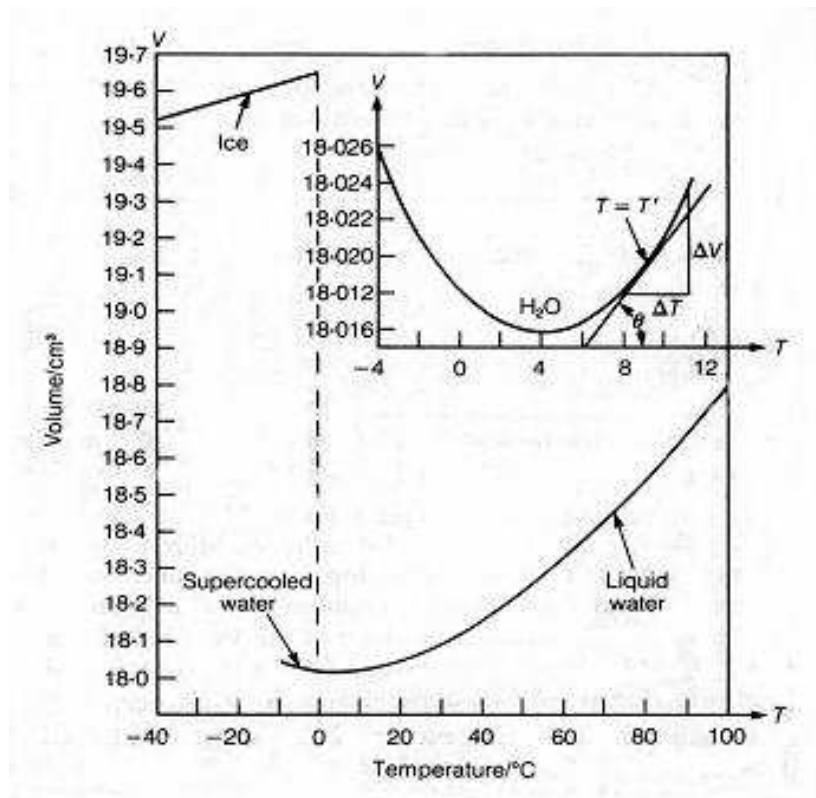
1 caloria = Q richiesto
per aumentare la T di 1 g
di H₂O da 14.5 a 15.5 °C
alla P di 1 atmosfera

Per quanto ben conosciuto da tempi remoti, una definizione precisa del calore è stata formulata dopo a quella del lavoro, in termini della capacità di aumentare la temperatura di un oggetto. A sua volta, ciò comporta la necessità di definire un'altra grandezza: la **capacità termica** (C), ovvero, la costante di proporzionalità tra Q fornito e aumento di temperatura (ΔT). Poiché non solo C varia da sostanza a sostanza, ma anche per una stessa sostanza al variare di T, la relazione tra Q e aumento di T è strettamente corretta solo in termini differenziali ($dQ = C dT$), mentre $Q \approx C \Delta T$ è una approssimazione accettabile solo per piccoli valori di ΔT . Per variazioni più grandi occorre risolvere l'integrale:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{(T)} dT$$

Per misurare il calore fu introdotta l'unità di misura **caloria** (*cal*), ovvero, la quantità di calore necessaria per aumentare la temperatura di 1 grammo di acqua da 14.5 a 15.5 °C. La caloria è molto comoda per misurare il calore, ma non appartiene né al Sistema Internazionale (*m, kg, s*), né al sistema cgs (*cm, g, s*), nè ad altri sistemi unitari.

DESCRIZIONE MATEMATICA DI UN SISTEMA CON UNA SOLA VARIABILE INDIPENDENTE



Supponiamo che a $P = \text{cost.}$ si abbia

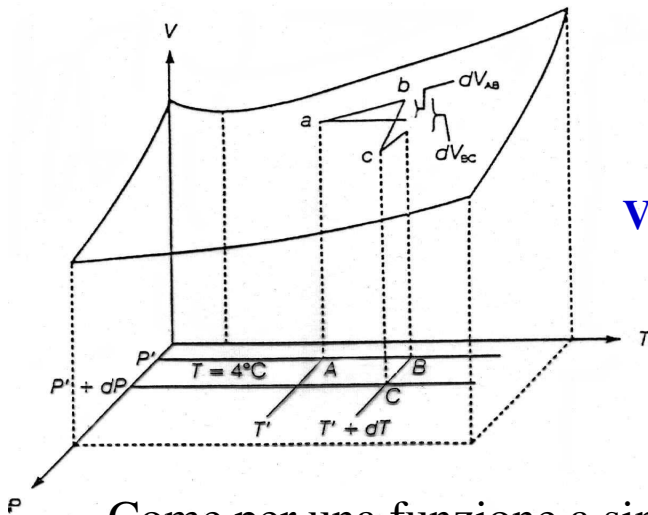
$$V = V(T) = a + bT + cT^2 + fT^3$$

$$dV/dT = \tan \theta = b + 2cT + 3fT^2$$

Per piccole variazioni di T : $\Delta V \approx (dV/dT) \Delta T$,
altrimenti bisogna risolvere l'integrale

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (dV/dT) dT$$

DESCRIZIONE MATEMATICA DI UN SISTEMA CON 2 (O PIU') VARIABILI INDIPENDENTI



$$V = V(T, P)$$

$$V = a + bT + cT^2 - eP - fPT + gP^2$$

A ciascun valore di T e P corrisponde un valore di V.

Come per una funzione a singola variabile, è utile caratterizzarla mediante la derivata. In questo caso, però, ci sono **2 derivate parziali**: $(\partial V / \partial T)_P$ e $(\partial V / \partial P)_T$.

Il **differenziale totale** dV è dato dalla somma dei 2 **differenziali parziali** dV_{AB} e dV_{BC} :

$$\begin{aligned} dV &= dV_{AB} + dV_{BC} = (\partial V / \partial T)_P dT + (\partial V / \partial P)_T dP = \\ &= (b + 2cT - fP) dT + (-e - fT + 2gP) dP \end{aligned}$$

IL DIFFERENZIALE TOTALE FORNISCE LA VARIAZIONE DI UNA FUNZIONE AL VARIARE DELLE SUE VARIABILI INDIPENDENTI

Nota: la **derivata seconda mista** si ottiene derivando prima rispetto alla variabile di destra del denominatore (tenendo l'altra costante), poi rispetto a quella di sinistra. Verificare che **non cambia** invertendo l'ordine di derivazione:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

DIFFERENZIALI ESATTI E INESATTI

Un **differenziale esatto** (differenziale totale di una funzione) descrive la variazione infinitesimale di una **proprietà**. La sua integrazione fornisce un Δ che dipende solo dagli stati iniziale e finale.

Un **differenziale inesatto** (non esiste una funzione di cui sia il differenziale) descrive la variazione infinitesimale di una grandezza che **non** è una **proprietà** (Q, W, ...). La sua integrazione fornisce un Δ che dipende anche dal cammino seguito.

CRITERIO DI EULERO per riconoscere i differenziali esatti.

Si basa sul fatto che la derivata seconda mista non cambia con l'ordine di differenziazione. Ad esempio,

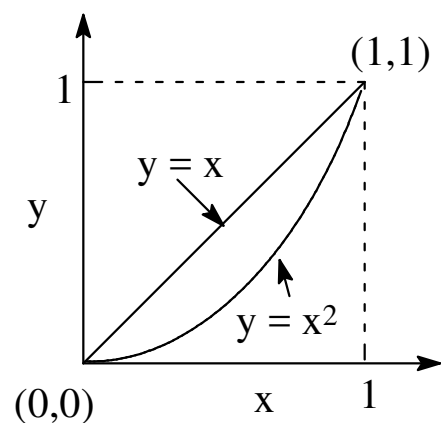
per il precedente $V(T,P)$: $(\partial^2 V / \partial P \partial T) = (\partial^2 V / \partial T \partial P) = -f$.

In generale, se $dZ = M(x,y) dx + N(x,y) dy$ è il differenziale esatto di una funzione $Z(x,y)$, allora si deve verificare che

$$M(x,y) = (\partial Z / \partial x)_y \quad \text{e} \quad N(x,y) = (\partial Z / \partial y)_x$$

$$\Rightarrow [\partial M(x,y) / \partial y]_x = [\partial N(x,y) / \partial x]_y$$

Esercizio. Calcolare $\Delta Z(x,y)$ da $(x=0; y=0)$ fino a $(x=1; y=1)$ con i differenziali **$dZ = 2xy dx + x^2 dy$** (esatto) e **$dZ = xy dx + xy dy$** (inesatto) lungo i due percorsi diversi: **I)** $x = y$; **II)** $y = x^2$. Verificare che col primo differenziale ΔZ non cambia, mentre col secondo cambia.



Esercizio – Dimostrare che dV per gas ideale è un differenziale esatto, mentre il differenziale del lavoro di espansione $dW = -P dV$ non lo è.

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{nRT}{P} \quad \Rightarrow \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \\
 &= \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP \\
 \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nR}{P} \right)_T &= -\frac{nR}{P^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right)_P
 \end{aligned}$$

$$dW = -P dV$$

Sostituendo il dV trovato sopra:

$$\begin{aligned}
 dW &= -nR dT + \frac{nRT}{P} dP \\
 \frac{\partial}{\partial P} (-nR)_T &= 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} \right)_P = \frac{nR}{P}
 \end{aligned}$$

NOTA. Si dice **ciclico** un processo in cui lo stato finale coincide con quello iniziale. Qual è la variazione di ciascuna variabile di stato in un processo ciclico?

La termodinamica si occupa della **conversione dell'energia nelle sue varie forme**, in particolare della trasformazione di calore in lavoro e viceversa. Questo aspetto, inizialmente legato soprattutto al motore a vapore, gioca un ruolo centrale in tutta la chimica. Riguarda la produzione (o assorbimento) di calore che accompagna una reazione chimica, le proprietà che caratterizzano le condizioni di equilibrio, la produzione di lavoro elettrico in una cella elettrochimica o una cella biologica.

Per quanto il concetto di energia ci sia familiare, non è facile formulare una definizione. Una, anche se incompleta, potrebbe essere: l'energia è la capacità di compiere un lavoro. Un peso sollevato ad una certa altezza ha maggiore energia (potenziale, correlata alla posizione) perché cadendo in basso può compiere un lavoro. Un gas a temperatura alta ha maggiore energia (soprattutto cinetica, correlata alla velocità delle particelle) che a temperatura bassa perché esercita una pressione maggiore per spostare un pistone, come nel motore a scoppio.

Per molti secoli l'umanità ha cercato di “creare” energia, fino a comprendere che l'energia può essere convertita da una forma all'altra, ma non può essere né creata né distrutta. La consapevolezza della conservazione dell'energia è molto importante.

Ad esempio, il calore che si genera assieme ai prodotti in alcune reazioni implica la conversione di parte dell'energia posseduta dal sistema (**energia interna**, indicata con E) in calore ceduto all'ambiente. L'energia interna del sistema (variabile di stato) è la somma di tutte le forme di energia cinetica e potenziale posseduta dalle particelle che lo compongono.

Le relazioni tra grandezze come calore, lavoro, entropia, energia libera, etc., hanno impegnato per un secolo ('800) le migliori menti del tempo, talvolta anche attraverso aspri dibattiti. Non dobbiamo quindi scoraggiarci se talvolta i risultati non ci sembrano ovvi al primo impatto.

PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

L'enunciazione più generale della prima legge è

“L'energia interna di un sistema isolato è costante”.

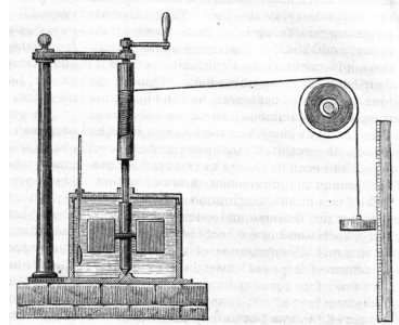
È la conseguenza logica del fatto che un sistema isolato non può scambiare con l'ambiente nessuna forma di energia, nè materia.

La formulazione della prima legge più precisa e utile dal punto di vista applicativo è il postulato che definisce la relazione tra la proprietà *energia interna* ed il *calore* (Q) e *lavoro* (W) scambiati tra sistema e ambiente:

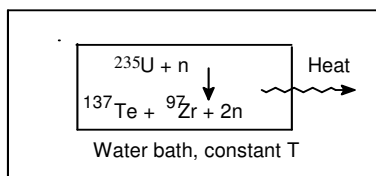
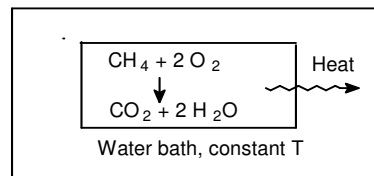
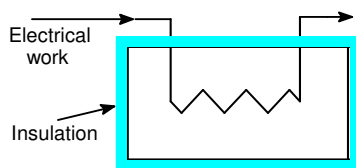
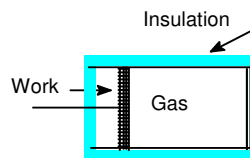
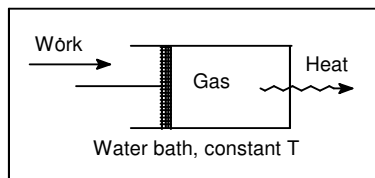
$$\Delta E = Q + W$$

o, in forma differenziale, $dE = dQ + dW$

Apparato utilizzato da Joule: il lavoro (gravitazionale) fornito al sistema (adiabatico) causa un aumento di temperatura.



La conservazione dell'energia interna, come descritta dalla prima legge, è un principio universale che vale per qualsiasi tipo di sistema e di energia.



Esempi di applicazione della prima legge della termodinamica a sistemi di varia natura.

L'energia fornita ad un sistema sotto forma di Q o W viene immagazzinata come **energia cinetica** (EC) e **potenziale** (EP): $E = EC + EP$

EC: traslazione del baricentro ($\frac{1}{2} m v^2$), rotazioni, vibrazioni.

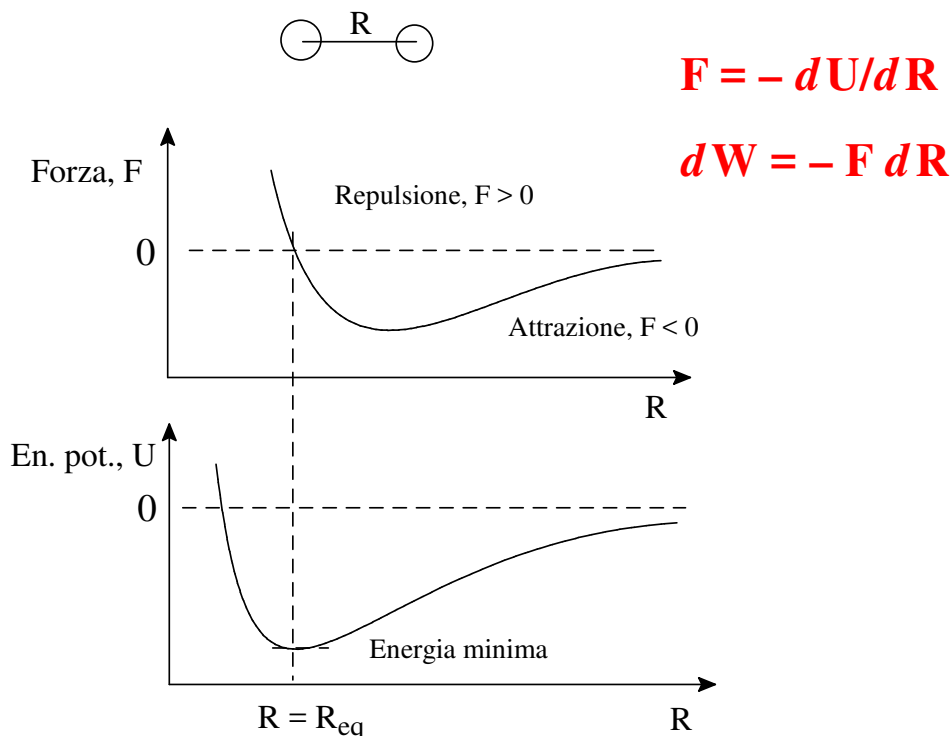
EP: interazioni intra-molecolari (elettroni /nuclei) e inter-molecolari, vibrazioni, gravitazionale, massa ($E = mc^2$).

GAS IDEALE MONOATOMICO

Un importante risultato della meccanica statistica è che per un **gas ideale** (dove sono assenti interazioni intermolecolari) l'energia interna dipende solo dalla temperatura. Se il gas ideale è **monoatomico**: $E = \frac{3}{2} n R T$

Se il gas ideale è poliatomico il coefficiente (3/2) aumenta, ma E è comunque funzione solo della Temperatura.

In un **SISTEMA REALE**, invece, le particelle interagiscono tra di loro in funzione della distanza. Lo schema sottostante è qualitativamente valido sia per interazioni intra- che inter-molecolari.



ENTALPIA

Il calore non è una proprietà del sistema, ma lungo due cammini molto semplici ($V=\text{cost.}$ o $P=\text{cost.}$) è uguale al Δ di una proprietà.

$$dE = dQ - P dV \quad (\text{solo } W \text{ di espansione})$$

$$\text{a } V = \text{cost.} \Rightarrow dE_V = dQ_V \Rightarrow Q_V = \Delta E_V$$

$$\text{a } P = \text{cost.} \Rightarrow dE_P = dQ_P - P dV \Rightarrow Q_P = \Delta E_P + P \Delta V$$

Anche Q_P è funzione di sole proprietà, quindi si definisce una proprietà **$H = E + PV$ (entalpia)** in modo tale che **$Q_P = \Delta H_P$**

NOTA: PV ha le dimensioni di un'energia (ovviamente); a $P=\text{cost.}$, ΔH differisce da ΔE solo per il termine $P \Delta V$, ovvero, il lavoro di espansione dovuto alla variazione di V del sistema nel processo. Il calore fornito al sistema va ad aumentare E , a meno della parte (piccola) che serve per il lavoro di espansione.

Il calore si misura con uno strumento detto **CALORIMETRO** (a $P = \text{cost.}$) o bomba calorimetrica (a $V = \text{cost.}$).

CAPACITÀ TERMICA

È il calore richiesto per aumentare di 1°C la T del sistema (grandezza estensiva, se non riferita a 1 g o a 1 mol). Cambia con T e, come Q , dipende dal cammino seguito.

$$\text{A } V = \text{cost.} \Rightarrow C_V = dQ_V / dT = (\partial E / \partial T)_V \Rightarrow dE_V = C_V dT$$

$$\text{A } P = \text{cost.} \Rightarrow C_P = dQ_P / dT = (\partial H / \partial T)_P \Rightarrow dH_P = C_P dT$$

Per un gas ideale monoatomico:

$$E = 3/2 nRT; H = 3/2 nRT + PV = 3/2 nRT + nRT = 5/2 nRT$$

$$\rightarrow C_V = 3/2 nR; C_P = 5/2 nR \Rightarrow (C_P - C_V) = nR$$

NOTA: solo per gas ideali (anche non monoatomici), C_P e C_V NON dipendono dalla temperatura.

ESERCITAZIONE – Determinazione della capacità termica molare dell'alcool etilico mediante misure calorimetriche.

Vengono posti 1000 g di acqua a 25 °C all'interno di un calorimetro adiabatico dotato di termometro, termometro differenziale di Beckmann, resistenza elettrica ed agitatore meccanico. Si alimenta la resistenza da 25 Ohm con un potenziale da 25 Volt per 7 minuti esatti. Si osserva un aumento di T di 2,28 °C.

Si svuota il calorimetro e si sostituisce H₂O con 800 g di EtOH a 25 °C, senza modificare la configurazione del calorimetro. Si alimenta la resistenza con 25 Volt per 4 minuti esatti. L'aumento di T è di 2,51 °C.

Conoscendo il calore specifico di H₂O a 25 °C (0.99828 cal K⁻¹ g⁻¹) ed il peso molecolare (46,07 g mol⁻¹) di EtOH, calcolare la capacità termica molare di EtOH a 25 °C. [Notare che la capacità termica (C) di un sistema è data dalla somma delle C delle sue parti].

* * *

$$Q \text{ (Joule)} = W_{el} = \Delta\phi \text{ (Volt)} q \text{ (Coulomb)}.$$

$$\text{Poiché } I \text{ (Ampere)} = q s^{-1} \text{ e anche } I = \Delta\phi / \text{Res (Ohm)}$$

$$\Rightarrow Q = \Delta\phi I s = \Delta\phi^2 s / \text{Res} \equiv \text{Volt}^2 s / \text{Ohm}$$

$$Q = C_p \Delta T \text{ (essendo } \Delta T \text{ piccolo)}$$

$$\text{Per i 1000 g di H}_2\text{O: } Q_1 = (C_1 + K) \Delta T_1 = (25^2/25 \cdot 420) J = 10500 J$$

$$Q_1 \text{ (cal)} = 10500 J / 4,184 J \text{ cal}^{-1} = 2509,6 \text{ cal} = (998,28 + K) 2,28 \text{ cal}$$

$$C_1 = (998,28 + K) \text{ cal K}^{-1} = 2509,6 \text{ cal} / 2,28 K = 1100,68 \text{ cal K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{La cap. term. del calorim. è } K = 1100,68 - 998,28 = \mathbf{102,40 \text{ cal K}^{-1}}.$$

$$C_2 = (C_{\text{EtOH}} + K) = Q_2 / \Delta T_2 = (25^2/25 \cdot 240) J / 2,51 K \cdot 1 / 4,184 J \text{ cal}^{-1} = 571,33 \text{ cal K}^{-1}$$

$$C_{\text{EtOH}} = (571,33 - 102,40) = 468,93 \text{ cal K}^{-1} \text{ (per 800 g)}$$

$$\Rightarrow \underline{C \text{ molare}} = 468,93 (46,07 / 800) = 27,00 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Q e W per ESPANSIONE DI GAS IDEALE

ESPANSIONE ISOTERMA (T = cost.)

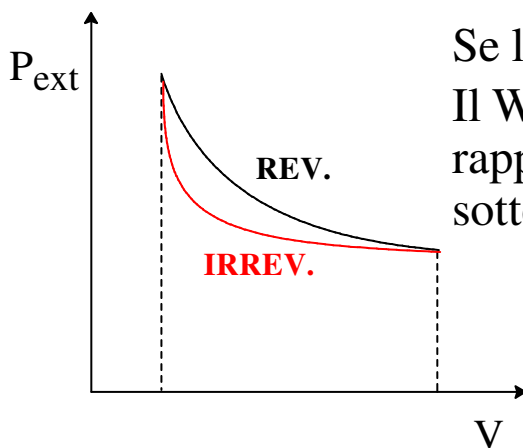
$$dW = -P_{\text{ext}} dV$$

Solo se il processo è **REVERSIBILE** $\rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = nRT/V$

$$\Rightarrow dW = -(nRT/V) dV = -nRT d \ln V$$

$$\Rightarrow W = -nRT \ln (V_2/V_1)$$

$$\text{a } T = \text{cost.}, \Delta E = 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W = nRT \ln (V_2/V_1)$$



Se l'espansione è IRREV., $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$.
Il W fornito dal sistema nell'espansione è rappresentato graficamente dall'area sottesa dalla curva nel diagramma P/ V.

Nota: il massimo W è fornito da un processo REVERSIBILE.

ESPANSIONE ADIABATICA (Q = 0 $\Rightarrow \Delta E = W$)

In questo caso, il **W (= ΔE) è fornito a spese del sistema**, la cui T diminuisce: non basta la relazione $dW = -P_{\text{ext}} dV$.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad (\text{gas ideale})$$

$$\Rightarrow W = \Delta E = C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{sia REV. che IRREV.})$$

SOLO per processo REV. (ovvero, $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = nRT/V$) :

$$C_V dT = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow C_V dT/T = -nR dV/V$$

$$\Rightarrow C_V \ln (T_2/T_1) = -nR \ln (V_2/V_1)$$

$$\text{Riarrangiando} \rightarrow (T_2/T_1) = (V_1/V_2)^{nR/C_V}$$

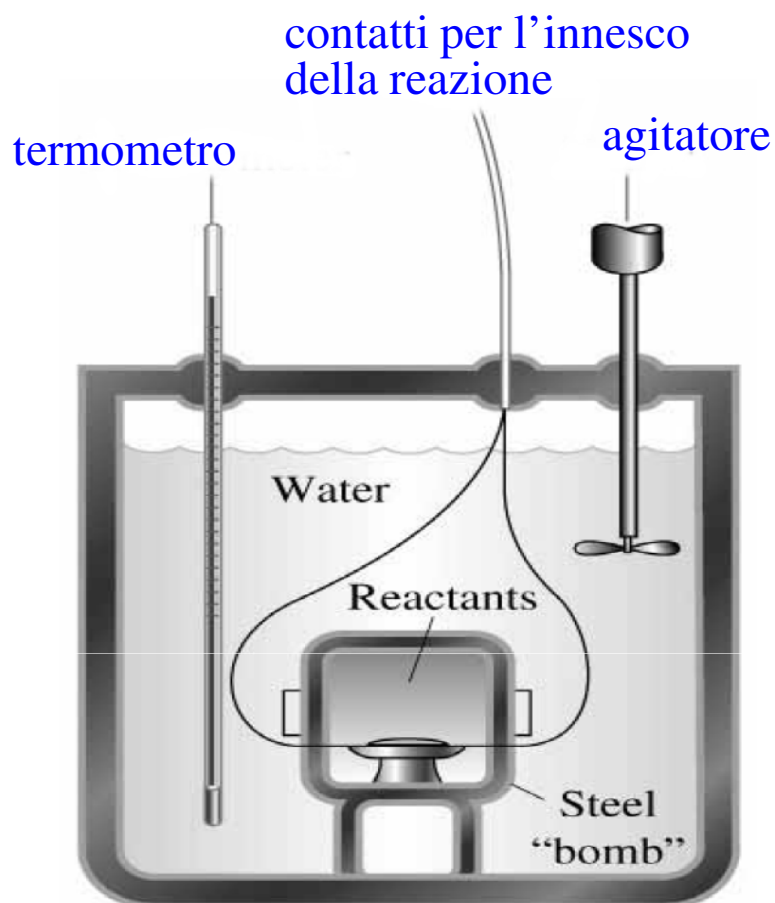
TERMOCHIMICA

La *termochimica* consiste nello studio dei ΔH (o ΔE) di reazione, misurabili con un calorimetro calibrato. Fornisce una conoscenza fondamentale sulla natura dei composti chimici e biochimici e sulle loro trasformazioni (reazioni), e costituisce probabilmente la più importante applicazione della 1^a legge della termodinamica.

In particolare, la misura del calore di reazione fornisce:

- 1) le energie relative dei reagenti e dei prodotti, di grande importanza in chimica, biochimica, medicina nutrizionale ed altri campi scientifici;
- 2) l'energia dei vari legami chimici, fondamentale per conoscere la natura e la forza dei medesimi.

I dati accumulati in molti anni di misure calorimetriche hanno consentito di compilare le cosiddette “***Tabelle di Entalpie Standard di Formazione***” (che non riportano in realtà valori assoluti di H , bensì valori di ΔH), attraverso le quali si possono calcolare i ΔH di una moltitudine di reazioni chimiche, in condizioni dette “standard”.



Schema di calorimetro a volume costante, o bomba calorimetrica. È facile ottenere ΔH di reazione da ΔE , o viceversa.

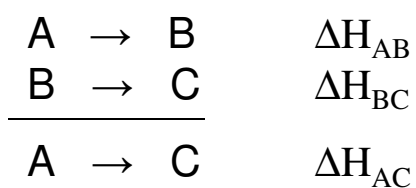
ΔH DI REAZIONE, TERMOCHIMICA

$$C_p(\text{bagno}) \Delta T (\text{bagno}) = Q_p (\text{bagno}) = - \Delta H^{\text{reaz}}$$

(se la reazione è esotermica, $\Delta H^{\text{reaz}} < 0$, $\Delta T (\text{bagno}) > 0$)

Per un processo: Stato iniz. A → Stato fin. C

$$\Delta H_{AC} = H_C - H_A = H_C - H_A + H_B - H_B = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC}$$



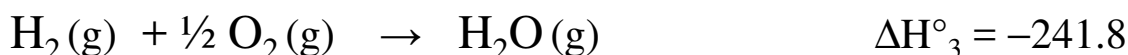
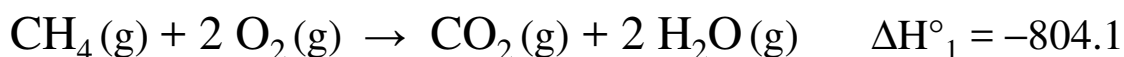
Il ΔH totale può essere espresso come somma dei ΔH di stadi intermedi, la cui somma ha come risultato netto il processo considerato.

Questo vale in particolare anche per reazioni chimiche e prende il nome di legge di **Hess**, o della somma dei calori. In realtà è ovvia: H è una proprietà e la sua variazione non dipende dal cammino seguito dal processo. Torna utile nei casi in cui il ΔH di una reazione sia difficilmente misurabile (ad es., la reazione non va a completezza e non si sa bene a quanti grammi di reagente è da associare il calore misurato).

È il caso della reazione di formazione del metano:



mentre si misurano bene i ΔH (kJ/mol) di ossidazione



$$\Rightarrow \Delta H^{\circ \text{reaz}} = \Delta H^\circ_2 + 2 \times \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_1 = -74.8 \text{ kJ/mol}$$

ΔH di reazione, ΔH° di formazione

Per una generica reazione $\sum v_i \text{Reag}_i \rightarrow \sum v_i \text{Prod}_i$, il modo più diretto di esprimere la variazione di H (ΔH^{reaz}) è :

$$\Delta H^{\text{reaz.}} = \sum_i v_i \overline{H}_i (\text{Prod}) - \sum_i v_i \overline{H}_i (\text{Reag})$$

dove \overline{H} è l'entalpia molare. Poiché H è una proprietà, il ΔH non cambia se la reazione avviene in 2 stadi :

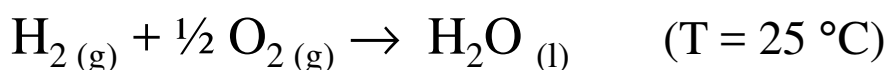


$$\Rightarrow \Delta H^{\text{reaz}} = \sum_i v_i \Delta H_{fi} (\text{Prod}) - \sum_i v_i \Delta H_{fi} (\text{Reag})$$

dove ΔH_{fi} è il ΔH della reazione di formazione di ciascun reagente (*Reag*) e prodotto (*Prod*).

Poiché è più facile determinare il ΔH_f di ciascuna molecola piuttosto che il valore assoluto dell'entalpia molare, è conveniente trovare ΔH^{reaz} come combinazione dei ΔH_f .

Per convenzione, la **reazione di formazione** di un composto è quella che ha come prodotto il composto stesso e come **reagenti i composti elementari** (cioè, costituiti da un solo elemento) nel loro **stato fisico stabile** alla T e P indicate. Ad esempio,



è la reazione di formazione dell'acqua liquida a 25 °C.

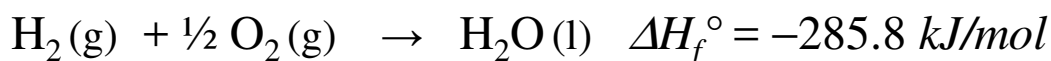
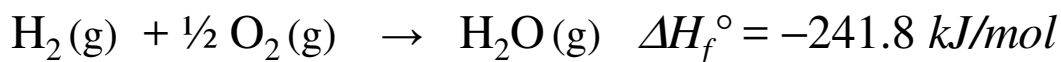
\Rightarrow Ne consegue che per ciascun composto elementare $\Delta H_f = 0$ (non per convenzione, ma perché reagente e prodotto coincidono).

I valori tabulati sono ΔH_f° (**condizioni standard**, ovvero, P unitaria in fase gas, conc. unitaria in soluzione), normalmente alla T di 298 K (anche se le condizioni standard non definiscono la T).

È ovviamente necessario fissare P e T, perché ogni singola H molare (quindi ΔH^{reaz}) dipende dallo stato in cui si trova la sostanza (i gradi di libertà sono 2, non basta T).

E' quindi possibile calcolare il ΔH^{reaz} di una qualsiasi reazione se si dispone dei ΔH_f° di ciascun reagente e prodotto che compare nella reazione considerata.

Occorre fare attenzione allo stato fisico di ciascun reagente e prodotto. Sono infatti ovviamente diversi i ΔH_f° per una sostanza allo stato solido, liquido o gassoso :



La differenza tra i ΔH_f° per $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ è dovuta al ΔH di vaporizzazione dell'acqua liquida (a 298 K):



NOTA: il ΔH^{reaz} (J/mol) è quello che si misurerebbe se si facesse reagire una mole di reagente con $\nu = 1$ partendo con reagenti e prodotti ciascuno in condizioni standard e mantenendole nel corso della reazione (sottrazione di prodotti ed aggiunta di reagenti, in modo che la loro P parziale o concentrazione rimanga unitaria).

Standard enthalpy of formation of selected compounds.

P= 1 atm.; T=25 °C

ORGANIC COMPOUNDS	$\Delta H_f^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
H ⁺ (aq)	0.0 (by convention)	0
LiCl(c)	-97.7	-408.8
NaCl(c)	-98.2	-410.9
NaF(c)	-136.0	-569.0
NaBr(c)	-86.0	-359.8
NaI(c)	-68.8	-287.9
KCl(c)	-104.2	-436.0
MgCl ₂ (c)	-153.4	-641.8
CO(g)	-26.42	-110.5
CO ₂ (g)	-94.05	-393.5
CO ₂ (aq)	-98.69	-412.9
CH ₄ (g)	-17.89	-74.85
HCOOH(g)	-86.67	-362.6
H ₂ CO ₃ (aq)	-167.0	-698.7
HCO ₃ ⁻ (aq)	-165.18	-691.1
CO ₃ ²⁻ (aq)	-161.63	-676.2
NO(g)	21.6	90.4
NO ₂ (g)	8.09	33.8
NH ₃ (g)	-11.04	-46.2
NH ₄ ⁺ (aq)	-31.74	-132.8
PO ₄ ³⁻ (aq)	-306.9	-1284.1
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-310.4	-1298.7
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-311.3	-1302.5
H ₃ PO ₄ (aq)	-308.2	-1289.5
O ₃ (g)	34.0	142.3
OH ⁻ (aq)	-54.96	-230.0
H ₂ O(g)	-57.798	-241.8
H ₂ O(l)	-68.317	-285.84
SO ₂ (g)	-70.6	-295.4
SO ₃ (g)	-94.45	-395.2
H ₂ S(g)	-4.82	-20.2
Cl ⁻ (aq)	-40.02	-167.4
HCl(aq)	-40.02	-167.4

SUBSTANCES OF BIOCHEMICAL IMPORTANCE

	$\Delta H_f^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
Carbohydrates ^b		
Glucose(s)	-304.3 (-303) ^c	-1273.2
Galactose(s)	-307.4 (-306) ^c	-1286.2
Sucrose(s)	-532.0 (-534) ^c	-2225.9

ΔH DI REAZIONE A $T \neq 298$ K (NON TABULATI)

Il ΔH di reazione cambia con la T perché l'entalpia di ciascun prodotto e reagente cambia con T : $(dH_i)_P = C_{P_i} dT$.

si avrà: $dH_{\text{prod}} = C_{\text{prod}} dT$, $dH_{\text{reag}} = C_{\text{reag}} dT$

$$d(H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}}) = d(\Delta H)_P^{\text{reaz.}} = (C_{\text{prod}} - C_{\text{reag}}) dT = \Delta C_P dT$$

$$\text{con } \Delta C_P = \sum_i C_{P_i}(\text{prod.}) - \sum_i C_{P_i}(\text{reag.})$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

ESERCIZIO – Per la reazione $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ sono tabulati i seguenti dati a $T=298$ K. Calcolare ΔH° a 298 e 1000 K.

ΔH°_f (kcal/mol)		Si conosce inoltre la dipendenza da T delle C_P molari di reagenti e prodotti: $C_P = a + bT + cT^2$		
$\text{SO}_2(\text{g})$	-70.96	[$a \equiv \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$; $b \equiv \text{cal K}^{-2} \text{mol}^{-1}$; $c \equiv \text{cal K}^{-3} \text{mol}^{-1}$]		
$\text{O}_2(\text{g})$	-			
$\text{SO}_3(\text{g})$	-94.45			
		a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
$\text{SO}_2(\text{g})$		8.12	6.82	-2.10
$\text{O}_2(\text{g})$		6.26	2.75	-0.77
$\text{SO}_3(\text{g})$		6.08	23.54	-9.69

$$\Delta H^\circ_{298} = -94.45 - (-70.96) = -23.49 \text{ kcal/mol}$$

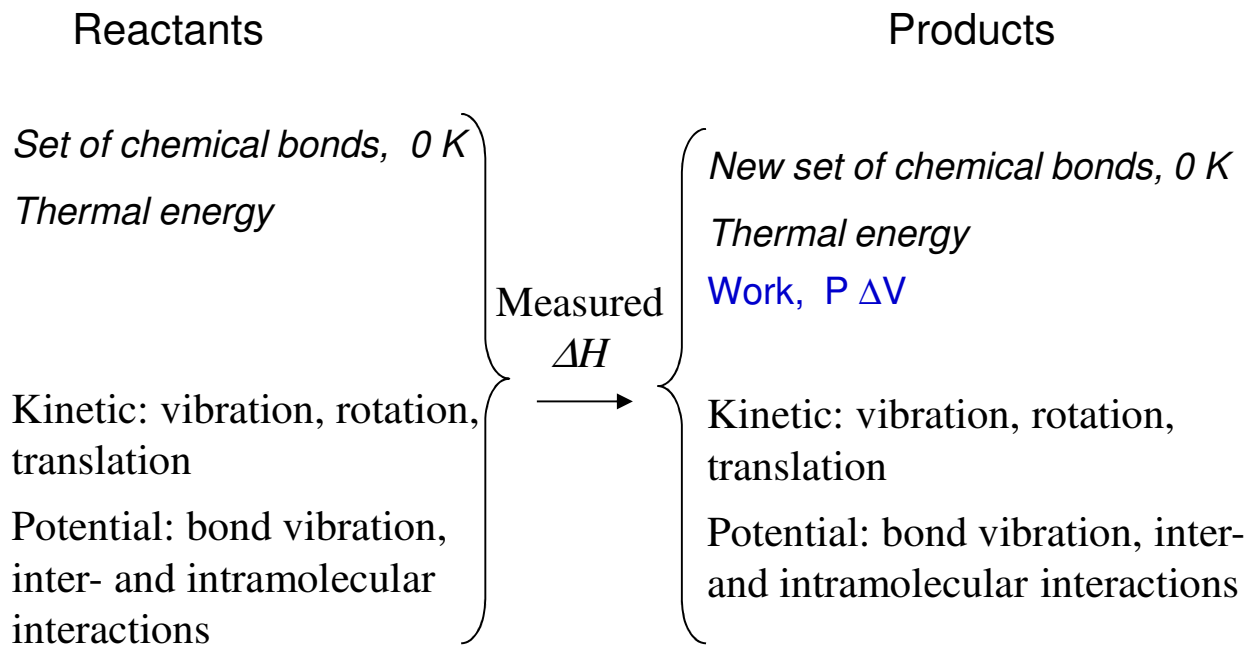
$$\Delta H^\circ_{1000} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_P dT \quad (\text{con } \Delta C_P = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2)$$

$$\Delta a = -5.17 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}; \quad \Delta b = 15.345 \times 10^{-3} \text{ cal K}^{-2} \text{mol}^{-1};$$

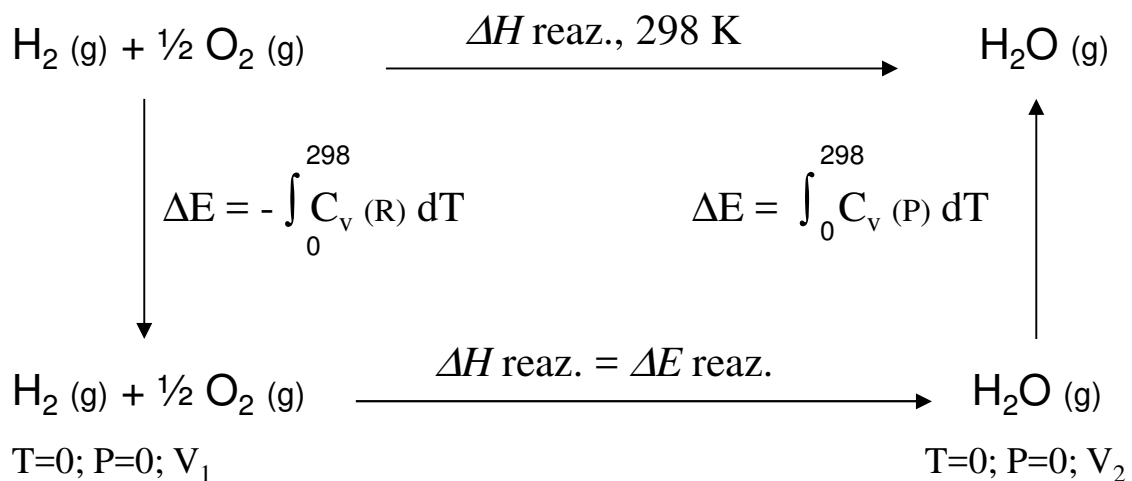
$$\Delta c = -7.205 \times 10^{-6} \text{ cal K}^{-3} \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{1000} &= \Delta H^\circ_{298} + \Delta a |T| + \frac{\Delta b}{2} |T^2| + \frac{\Delta c}{3} |T^3| \quad (\text{da } 298 \text{ a } 1000 \text{ K}) \\ &= -23490 \text{ cal} + 1024 \text{ cal} = -22.47 \text{ kcal} \end{aligned}$$

SIGNIFICATO FISICO DEL ΔH DI REAZIONE



$$\Delta H_{(T)}^{\text{reaz}} = (\Delta E_{\text{legame}} + \Delta E_{\text{termico}}) + P \Delta V$$



Per la reazione $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
 a T cost. = 298 °C, $P \Delta V = \Delta n R T = -\frac{1}{2} R T = -1.2$
kJ/mol $\Rightarrow \Delta E (= \Delta E_{\text{leg}} + \Delta E_{\text{term}}) = \Delta H - P \Delta V =$
 $(-241.8 + 1.2) \text{ kJ/mol} = -240.6 \text{ kJ/mol}$

e si può calcolare (termodinamica statistica) che

$$\Delta E_{\text{term}} = \int_0^{298} \Delta C_v dT = -1.6 \text{ kJ/mol}$$

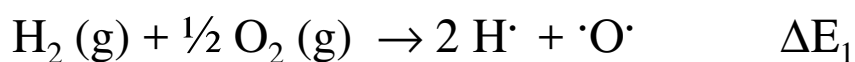
$$\Rightarrow \Delta E_{\text{leg}} = (-240.6 + 1.6) = -239.0 \text{ kJ/mol}$$

Questo risultato può essere combinato con dati
 spettroscopici per valutare l'energia del legame O–H.

Da dati spettroscopici è possibile misurare le energie
 dei legami H–H e O–O :



Possiamo immaginare la reazione tra H_2 e O_2 avvenire
 lungo il cammino:



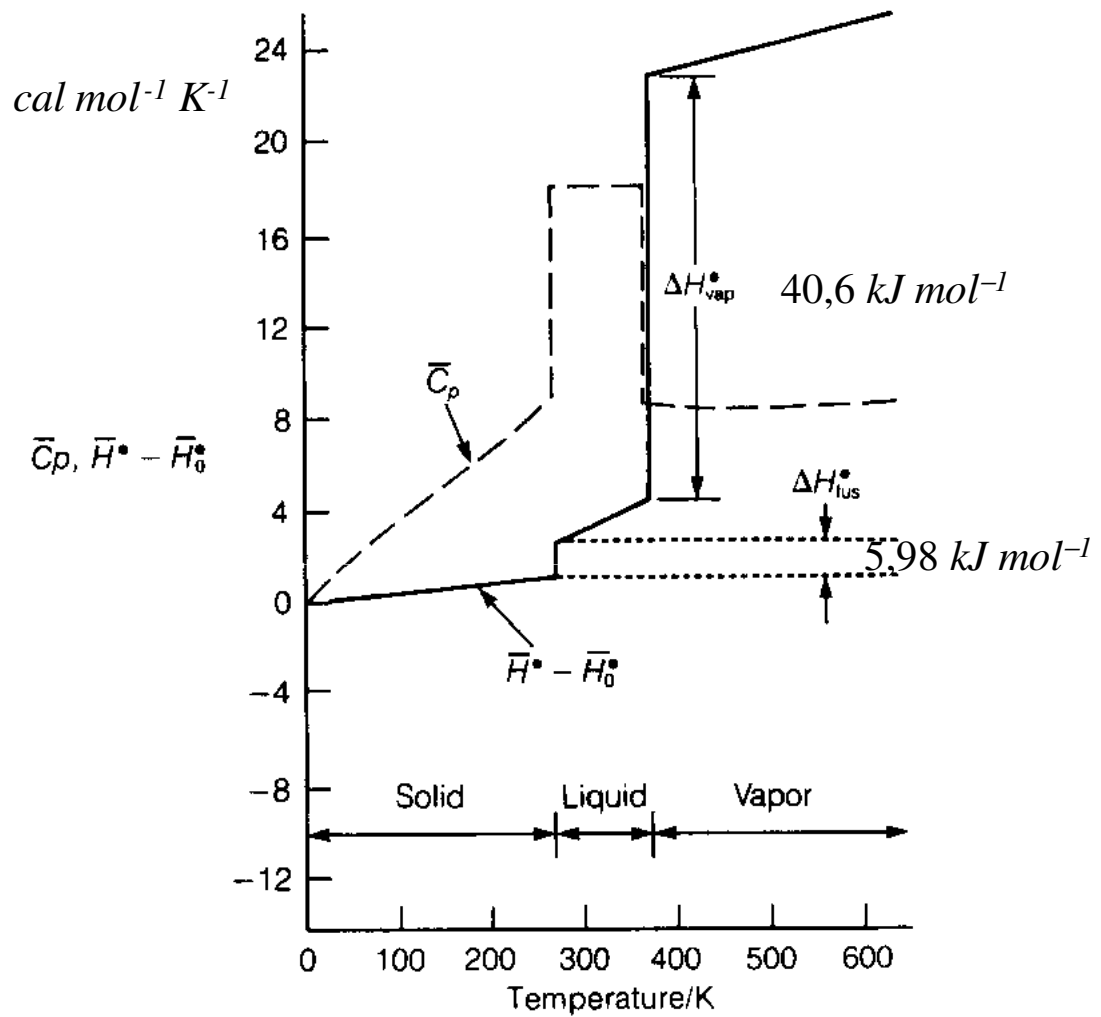
$$\text{con } \Delta E_{\text{legame}} = \Delta E_1 + \Delta E_2 = -239 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{e } \Delta E_1 = (432 + \frac{1}{2} \times 494) \text{ kJ/mol} = 679 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta E_2 = \Delta E_{\text{legame}} - \Delta E_1 = (-239 - 679) = -918 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \text{ l'energia media di 1 legame O–H è } 459 \text{ kJ/mol}$$

PROPRIETA' TERMICHE DELL'ACQUA



$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT + \Delta H \text{ latente}$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

TABLE 2 - 5 *Specific Heats of Various Liquids*

SUBSTANCE (<u>LIQUID</u>)	SPECIFIC HEAT / $\text{cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
H ₂	3.41
NH ₃	1.23
H₂O	1.0
CH ₃ CH ₂ OH	0.6
CHCl ₃	0.24
NaCl	0.21
Fe	0.1
Hg	0.03

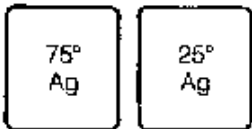
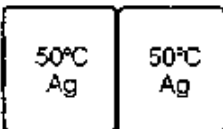
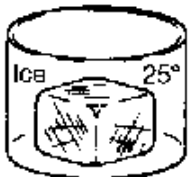
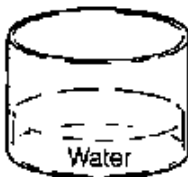


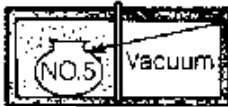




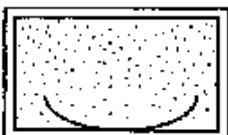
TABLE 2 - 6 *Heat of Vaporization of Various Liquids*

SUBSTANCE	T/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{cal g}^{-1}$
Water	40	574
Water	100	540
Ethanol	78.3	204
Acetic acid	118	97
Hexane	68	79

TABLE 2 - 7 *Heats of Fusion of Various Substances*

SUBSTANCE	T _{fus} / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}} / \text{cal g}^{-1}$
Water	0	80
Ammonia	-75	108
Nitric acid	-47	9.8
Benzene	5.4	30

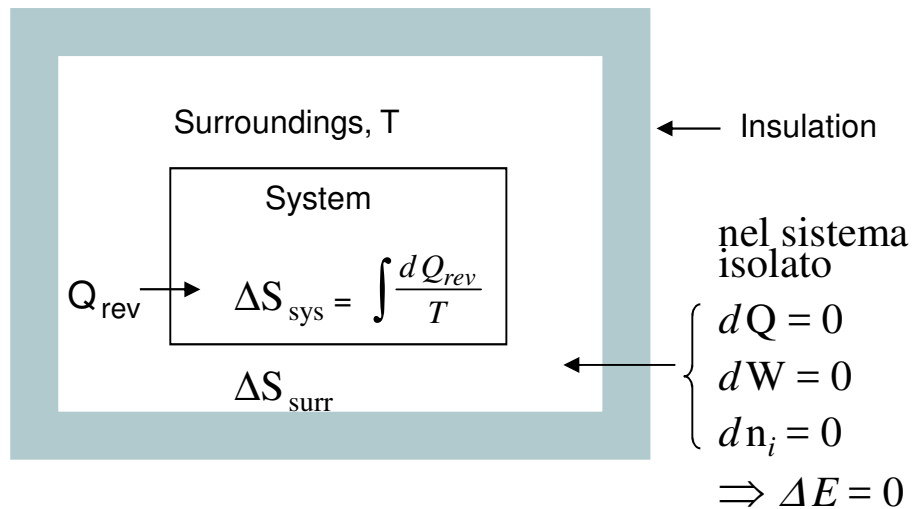
ENTROPIA (seconda legge della termodinamica)

Initial State	Process	Final State	ΔE
	Heat flows between blocks →		$\Delta E_{\text{system}} = 0$
	ice melts (heat flows from water) →		$\Delta E_{\text{ice}} > 0$ $\Delta H_{\text{ice}} > 0$
	Cards shuffled →		$\Delta E_{\text{cards}} = 0$
	"Ideal perfume" Partition removed →		$\Delta E_{\text{gas}} = 0$
	Sucrose dissolves (heat given off to surroundings) →		$\Delta E_{\text{system}} < 0$
	Water evaporates (heat flows from dish) →		$\Delta E_{\text{water}} > 0$ $\Delta H_{\text{water}} > 0$

1) Questi processi avvengono spontaneamente. 2) I processi inversi non avvengono, anche se sarebbero permessi dalla 1^a legge. 3) Questi processi spontanei sono accompagnati da un aumento di disordine.

⇒ Si cerca una proprietà correlata al calore (forma di energia disordinata).

SECONDA LEGGE come enunciata da CLAUSIUS



La formulazione di Clausius consta di 2 affermazioni:

1. $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ è un **differenziale esatto**
 \Rightarrow **S (entropia) è una proprietà**

2. per un processo **SPONTANEO** :

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SIS}} + \Delta S_{\text{AMB}} > 0$$

($\Delta S_{\text{TOT}} = 0$ nel caso limite di un processo reversibile)

Commenti:

- l'entropia è una proprietà con dimensioni $\equiv E/T$ ($J K^{-1}$)
- se fosse un Q qualsiasi, S non potrebbe essere una proprietà
- $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SIS}}$ solo per un sistema isolato
- la definizione di dS sembra arbitraria
- non è chiaro perché $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$ per processo spontaneo

Come può avere intuito Clausius che il differenziale di questa proprietà è dQ_{rev}/T ? Si sapeva che il lavoro è una forma di energia “ordinata”, dove tutte le particelle si muovono assieme per effetto di una forza, e che può essere convertito in calore senza limitazioni. Invece, il calore causa moti “disordinati” delle particelle e ci sono limitazioni nella conversione del calore in lavoro:

$W \rightarrow Q$

$Q \dashrightarrow W$

- Poiché Q non è una proprietà e cambia con il cammino seguito dal processo, una proprietà non può essere basata su un Q qualsiasi, ma su un Q particolare (Q_{rev}).

Attenzione: quando si calcola un ΔS non bisogna considerare il Q effettivamente scambiato, ma quello (Q_{rev}) che sarebbe scambiato se il processo fosse reversibile!

- Inoltre, l'aumento di disordine causato da una stessa quantità di Q dipende dal disordine già esistente (che è tanto maggiore quanto più alta è la temperatura): da qui il fattore $1/T$.

ESERCIZIO – Calcolare la variazione di entropia (ΔS) per l'espansione reversibile isoterma di una mole di gas ideale da $V_1 = 1 \text{ L}$ a $V_2 = 10 \text{ L}$ a 300 K .

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T = nRT \ln(10/1)/T = 1 \times 8.314 \times \ln 10 = 19.14 \text{ J K}^{-1}$$

Qual'è ΔS per lo stesso processo condotto in modo irreversibile?

IN UN PROCESSO CICLICO ΔS DEVE ESSERE = 0

Ciclo di Carnot : 2 isoterme e 2 adiabatiche, alternate.

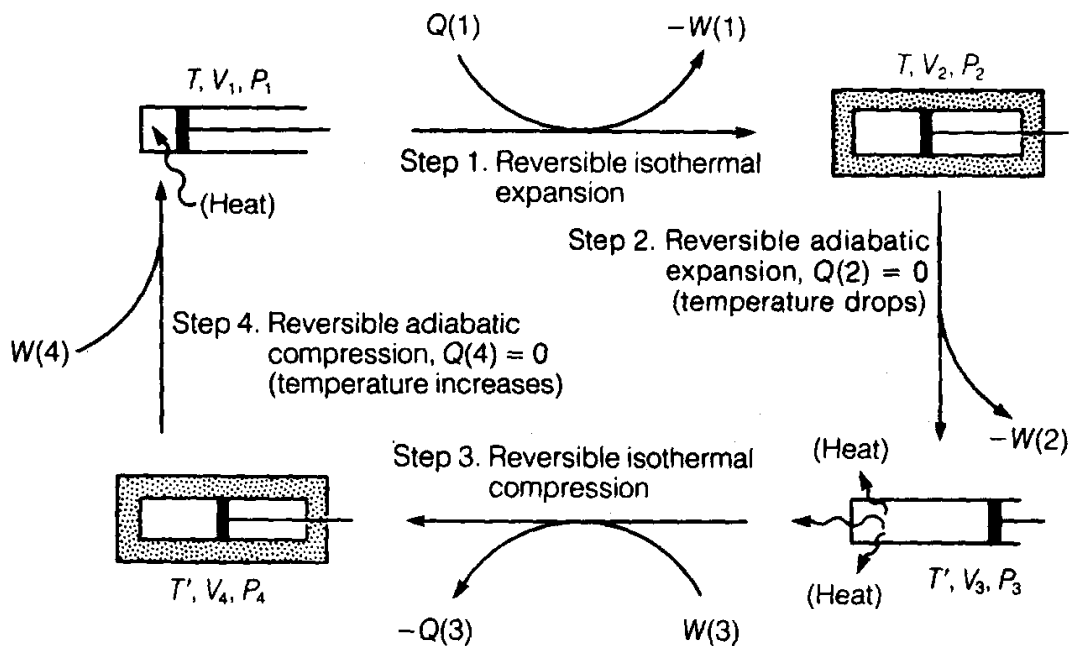


Figure 3 - 3

Per un ciclo reversibile (del sistema) :

$$Q_1 = -W_1 = nRT \ln(V_2 / V_1) \quad \Delta S_1 = nR \ln(V_2 / V_1)$$

$$Q_2 = 0 \quad \Delta S_2 = 0$$

$$Q_3 = -W_3 = nRT' \ln(V_4 / V_3) \quad \Delta S_3 = nR \ln(V_4 / V_3)$$

$$Q_4 = 0 \quad \Delta S_4 = 0$$

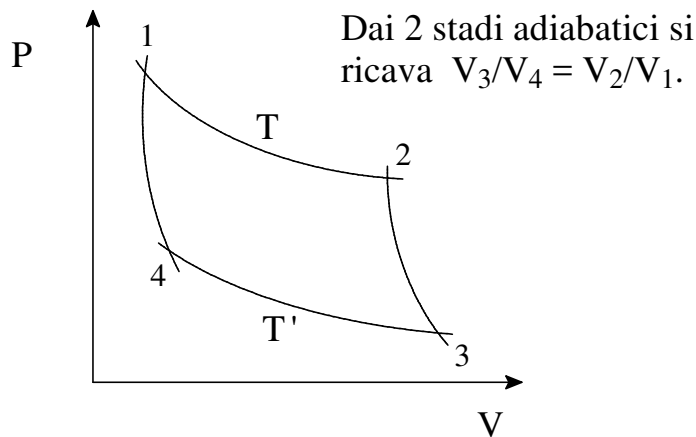
Dai 2 stadi adiabatici: $T'/T = (V_2/V_3)^{nR/C_v} = (V_1/V_4)^{nR/C_v}$

$$\Rightarrow V_2/V_1 = V_3/V_4$$

$$\Rightarrow Q^{\text{CICLO}} = -W^{\text{CICLO}} = nR (T - T') \ln(V_2/V_1) \neq 0$$

$$\Delta S^{\text{CICLO}} = nR \ln(V_2/V_1) - nR \ln(V_2/V_1) = 0$$

Ciclo di Carnot (reversibile)



1° stadio (espansione isot.)

$$Q_1 = nRT \ln(V_2/V_1) > 0$$

$$W_1 = -nRT \ln(V_2/V_1) < 0$$

2° stadio (espansione adiabat.)

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = C_v (T' - T) < 0$$

3° stadio (compress. isot.)

$$Q_3 = -nRT' \ln(V_2/V_1) < 0$$

$$W_3 = nRT' \ln(V_2/V_1) > 0$$

4° stadio (compress. adiabat.)

$$Q_4 = 0$$

$$W_4 = C_v (T - T') = -W_2 > 0$$

NOTA : parte del lavoro eseguito dal sistema (W_1) deve essere utilizzato per ricomprimerlo (W_3). W_3 è tanto minore quanto minore è la temperatura T' . Si può dimostrare che il lavoro netto è rappresentato dall'area racchiusa dal ciclo.

$$W^{\text{CICLO}} = -nR (T - T') \ln (V_2/V_1)$$

$$-W^{\text{CICLO}} / Q_1 = (T - T') / T = 1 - T' / T \quad (< 1)$$

$1/T$ è un fattore di integrazione per dQ_{rev}

Per un gas monoatomico ideale $E = 3/2 n R T = 3/2 P V$

$$\rightarrow dE = 3/2 P dV + 3/2 V dP$$

Applicando il criterio di Eulero si verifica facilmente che dE è un differenziale esatto:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{3}{2} P \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{2} V \right)_P = \frac{3}{2}$$

Per un processo reversibile, $dW_{\text{rev}} = -P dV$

$$\begin{aligned} \rightarrow dQ_{\text{rev}} &= dE - dW_{\text{rev}} = 3/2 P dV + 3/2 V dP + P dV = \\ &= 5/2 P dV + 3/2 V dP \end{aligned}$$

Il criterio di Eulero mostra che dQ_{rev} NON è un differenziale esatto ($5/2 \neq 3/2$).

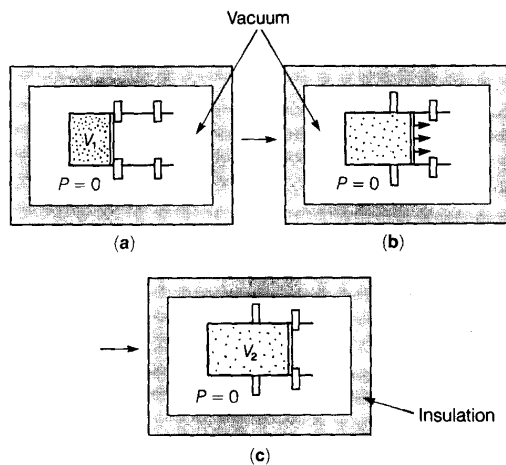
Dividendo dQ_{rev} per T ($= P V / n R$) si ottiene :

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{5}{2} \frac{n R}{V} dV + \frac{3}{2} \frac{n R}{P} dP$$

Usando di nuovo il criterio di Eulero si verifica che dQ_{rev}/T è un differenziale esatto:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{5nR}{2V} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3nR}{2P} \right)_P = 0$$

GLI STATI PIU' PROBABILI HANNO MAGGIORE ENTROPIA



$$(P_{\text{EXT}} = 0)$$

$$dW_{\text{SIS}} = -P_{\text{EXT}} dV = 0$$

$$T = \text{cost.} ; \Delta E = 0 ; W = 0 ; Q = 0$$

$$\Delta S_{\text{SIS}} = Q_{\text{rev}}/T = nR \ln (V_2/V_1) \quad (> 0)$$

NOTA. $Q = 0$, ma il calcolo di ΔS usa il calore che sarebbe stato scambiato in un processo reversibile.

$$\Delta S_{\text{AMB}} = nR \ln (V_2^{\text{AMB}}/V_1^{\text{AMB}}) = 0 \quad (n_{\text{AMB}} = 0)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{TOT}} > 0 \quad (\text{processo spontaneo})$$

L'espansione è spontanea perché l'entropia aumenta, (il **disordine** aumenta). Le possibilità che hanno N particelle di disporsi in 2 volumi (anziché uno solo, a E cost.) sono 2^N . Per una mole $\rightarrow 2^{N_A} = 2^{3,3 \times 1,8 \times 10^{23}} = 10^{1,8 \times 10^{23}}$. Un 1 seguito da centomila miliardi di miliardi di zeri è un numero enorme. Per essere scritto richiederebbe una riga del libro lunga oltre 10^{17} km; alla velocità della luce occorrono 40000 anni per percorrere questa distanza. In definitiva la validità della 2^a legge ha basi statistiche, ma con numeri di particelle così grandi come quelli di sistemi macroscopici la probabilità diventa certezza.

Considerando che il sistema possa cambiare sottostato (diversa disposizione delle particelle nei 2 volumi) ogni 10^{-10} s, la probabilità che le particelle di 1 mole si siano trovate tutte in un solo volume dalla nascita della Terra ($4 \cdot 10^9$ anni = $4 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^7$ s/anno = 10^{17} s) rimarrebbe ugualmente trascurabile: $1: [10^{10^{23}} / 10^{27}] = 1: [10^{(10^{23} - 27)}] \approx 1: [10^{10^{23}}]$

Il gas va ad occupare entrambi i volumi perché questa è la situazione più probabile (più disordinata). La seconda legge in definitiva afferma che a parità di energia (sistema isolato) il sistema procede spontaneamente nella direzione che aumenta il disordine (entropia).

In sistemi macroscopici, le fluttuazioni di proprietà estensive sono trascurabili, mentre possono esservi fluttuazioni locali (piccolo numero di particelle) di proprietà intensive.

EQUAZIONE DI BOLTZMANN

Attraverso la meccanica statistica si può calcolare il valore assoluto di entropia in funzione della degenerazione (Ω) del sistema, ovvero, il numero di sottostati a uguale energia):

$$\mathbf{S = K_B \ln \Omega}$$

Nell'esempio precedente ($n = 1$, $V_{\text{fin}}/V_{\text{in}} = 2$), assumiamo che le degenerazioni dello stato iniziale e finale coincidano con il numero di possibilità che il gas ha di disporsi (in realtà, sono proporzionali):

$$\begin{aligned} \Delta S &= K_B (\ln \Omega_{\text{fin}} - \ln \Omega_{\text{in}}) = K_B \ln (\Omega_{\text{fin}} / \Omega_{\text{in}}) = K_B \ln (2^{N_A} / 1) = \\ &= K_B \ln (2^{N_A}) = K_B N_A \ln 2 = R \ln 2 \end{aligned}$$

esattamente il risultato della termod. classica: $(\Delta S)_T = n R \ln (V_2 / V_1)$

DIREZIONE SPONTANEA DEL FLUSSO DI CALORE

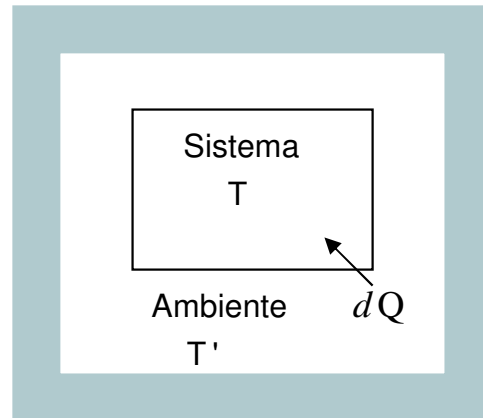


Fig. 3 - 7

$$dS_{TOT} = dS_{SIS} + dS_{AMB} = dQ_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Se il sistema isolato è **all'equilibrio** $\Rightarrow T = T'$

$$dQ = dQ_{rev} \rightarrow dS_{TOT} = dQ_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right) = 0$$

Se $T \neq T'$ c'è un **flusso spontaneo** di calore. La 2^a legge ($dS_{TOT} > 0$) ne prevede correttamente la direzione:

$$T > T' \rightarrow dQ_{rev} < 0 \quad (\text{il sistema cede } Q \text{ all'ambiente})$$

$$T < T' \rightarrow dQ_{rev} > 0 \quad (\text{l'ambiente cede } Q \text{ al sistema})$$

ovvero, il flusso di calore va sempre dal corpo più caldo a quello più freddo.

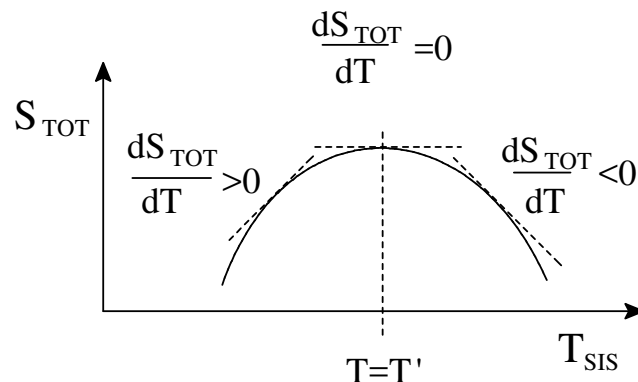
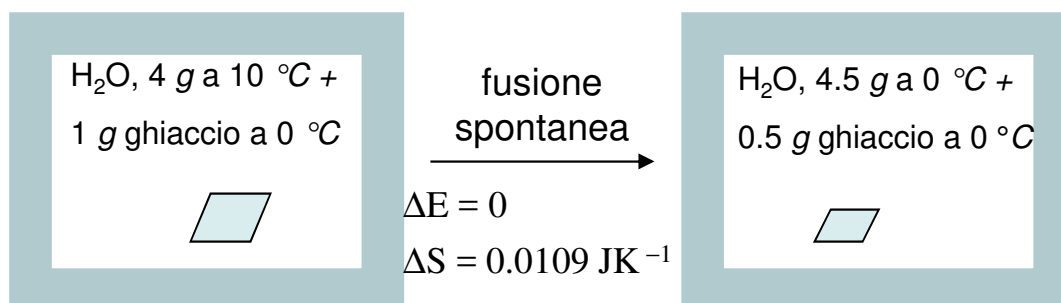
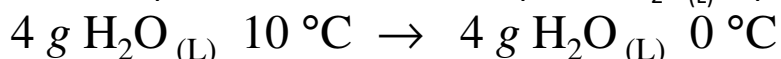


Figure 3 - 8

FUSIONE SPONTANEA DEL GHIACCIO a $P=1 \text{ atm.}$ e $T > 0^\circ\text{C}$

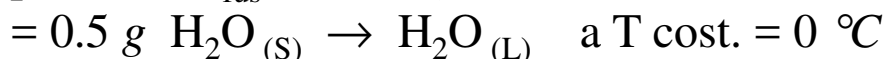


Ai fini di questo calcolo, il calore spec. di $\text{H}_2\text{O}_{(L)}$ si può ritenere costante.



$$Q_P = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 4 \text{ g} \times 10 \text{ K} = 40 \text{ cal} \quad (\text{cedute al solido})$$

poiché $\Delta H_{\text{fus}} = 80 \text{ cal g}^{-1} \Rightarrow$ fondono $(40 \text{ cal} / 80 \text{ cal g}^{-1})$



$$\Delta S_{(S)} = Q_{\text{rev}} / T = 40 \text{ cal} / 273 \text{ K} = \underline{0.1465 \text{ cal K}^{-1}}$$

$$\Delta S_{(L)} = \int_{273}^{283} dQ_{\text{rev}} / T = - \int_{273}^{283} C dT / T = - C \times \ln(283/273)$$

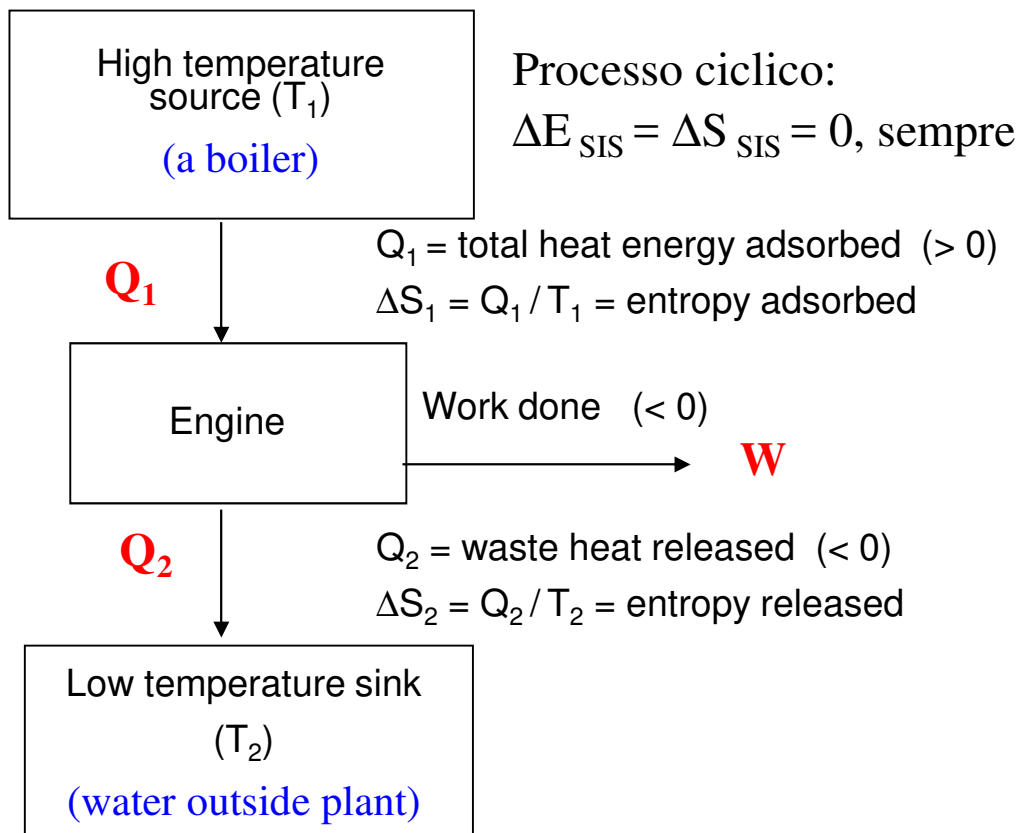
$$= - 4 \text{ cal K}^{-1} \times \ln(283/273) = \underline{-0.1439 \text{ cal K}^{-1}}$$

$$\Delta S_{\text{TOT}} = 0.0026 \text{ cal K}^{-1} = 0.0109 \text{ J K}^{-1} > 0$$

$\Delta S_{\text{TOT}} > 0 \Rightarrow$ LA FUSIONE È SPONTANEA

NOTA: il motivo per cui $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$ è che il Q viene trasferito da T alta (acqua liquida) a T bassa (ghiaccio). Se si ripete l'esercizio ipotizzando che il liquido si raffreddi da 0°C a -10°C si troverà $\Delta S_{\text{TOT}} < 0$.

MACCHINA TERMICA



1ª legge : $\Delta E^{\text{CICLO}} = Q_1 + Q_2 + W = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2 - W$

2ª legge : $\Delta S^{\text{CICLO}} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2$

(l'ultima relazione implica un **processo REVERSIBILE**)

$\Rightarrow Q_2 = -Q_1 (T_2 / T_1)$ la frazione T_2 / T_1 di Q_1 (ovvero, $|Q_2|$) deve essere dispersa nell'ambiente.

$-W = Q_1 + Q_2 = Q_1 (1 - T_2 / T_1)$ solo la rimanente frazione può essere utilizzata per compiere un lavoro.

$\Rightarrow \mathbf{\epsilon_{REV} = -W_1 / Q_1 = 1 - T_2 / T_1}$

ma l'efficienza di una macchina reale è minore, perché $|W_{\text{IRR}}| < |W_{\text{REV}}|$.

POMPA DI CALORE

Una pompa di calore non è altro che una macchina termica che funziona al contrario, ovvero, che trasporta calore (Q_2) da temperatura bassa (T_2) a temperatura più alta (T_1). È ciò che fa un normale frigorifero.

Questo processo è antispontaneo poiché dopo un ciclo

$$\Delta S_{\text{TOT}} = Q_2/T_2 (< 0) + Q_2/T_1 (> 0) < 0$$

Occorre quindi portare a T alta un calore (Q_1) più grande di Q_2 , in modo che ΔS_{TOT} sia almeno $= 0$. Questo si ottiene fornendo alla macchina un lavoro (W) che viene trasformato in calore ($|Q_1| = |Q_2 + W|$).

Valgono tutte le relazioni trovate in precedenza per la macchina termica (assumendo processi reversibili e assenza di attriti). Sostituendo $Q_1 = -Q_2 (T_1/T_2)$ nella relazione $Q_1 + Q_2 + W = 0$ si ottiene :

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} - 1$$

che mette in evidenza come il lavoro (di solito elettrico) che

occorre spendere per fare fluire Q da T bassa a T alta dipenda dal rapporto tra le due temperature. Una forma di energia alternativa in forte sviluppo è quella geotermica, che sfrutta il calore sotterraneo alla T di 10-14 °C (alla profondità di qualche decina di metri) per riscaldamento domestico.



VARIABILI NATURALI E DIFFERENZIALI TOTALI DI E, H, S.

Dalla combinazione della 1^a e 2^a legge si ottengono i differenziali totali di E, H ed S in funzione delle loro "variabili naturali". Per processo reversibile con solo W di espansione $dE_{\text{rev}} = dQ_{\text{rev}} - P dV = -T dS - P dV$, da cui :

PROPERTY	NATURAL VARIABLES	DIFFERENTIAL
Energy, E	E(S, V)	$dE = T dS - P dV$
Entalpy, H	H(S, P)	$dH = T dS + V dP$
Entropy, S	S(E, V)	$dS = dE/T + P dV/T$
	S(H, P)	$dS = dH/T - V dP/T$

Si possono ricavare facilmente le relazioni:

$$\begin{array}{lll}
 (\partial E / \partial S)_V = T & (\partial H / \partial S)_P = T & (dS)_V = C_V dT / T \\
 (\partial E / \partial V)_S = -P & (\partial H / \partial P)_S = V & (dS)_P = C_P dT / T
 \end{array}$$

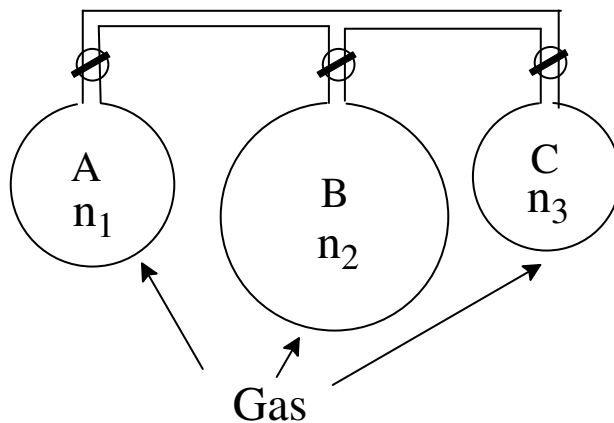
Per un **gas ideale** E dipende solo da T, $PV = nRT$ e $C_V = \text{cost.}$ → è possibile trovare il differenziale totale dS in funzione di variabili (T,V) più comode:

$$dE = (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV = (\partial E / \partial T)_V dT = C_V dT$$

$$dS = C_V dT / T + nR (dV / V) = C_V d \ln T + nR d \ln V$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \ln (T_2 / T_1) + nR \ln (V_2 / V_1) \quad \text{(GAS IDEALE)}$$

ENTROPIA DI MESCOLOMENTO (ΔS_{MIX})



GAS IDEALE

Stato iniziale :
 $P_1 = P_2 = P_3$
 $= P$

$T = \text{cost.}$

($V_T = \text{volume totale}$)

Prima del mescolamento

$$V_i = n_i R T / P =$$

$$= (n_i / n) V_T = x_i V_T$$

Dopo il mescolamento

$$V_i = V_T = \Sigma V_{i \text{ INIZ.}}$$

$$P_i = n_i R T / V_T$$

Valgono le relazioni:

$$V_i / V_T = P_{i \text{ (FIN)}} / P = n_i / n = x_i$$

$$\Delta S_i = n_i R \ln(V_T / V_i) = -n_i R \ln x_i$$

$$\Delta S_{\text{MIX}} = \Sigma \Delta S_i = -\Sigma_i n_i R \ln x_i = -R \Sigma (n_i / n) n_i R \ln x_i$$

$$= -n R \Sigma x_i \ln x_i$$

NOTA : $x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{MIX}} > 0$

L'aumento di volume disponibile a ciascun gas causa aumento di disordine (con E e $V = \text{cost.}$ il **sistema è isolato**).

TERZA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

Secondo l'equazione di Boltzmann ($S = k_B \ln \Omega$), l'entropia è una misura della degenerazione di uno stato macroscopico ed è quindi misurabile su scala assoluta. Infatti, la 3^a legge afferma che l'entropia di un materiale perfettamente ordinato tende a 0 al tendere a 0 della temperatura:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0 \quad (\text{materiale ordinato})$$

che equivale a dire che in queste condizioni esiste un unico sottostato ($\Omega = 1$, $\ln \Omega = 0$).

$$A \text{ P} = \text{cost.} \rightarrow dS = dH_P / T = (C_P / T) dT$$

Se un sistema viene riscaldato da 0 K a T (P = cost.):

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + \frac{\Delta H_{latente}}{T'} \quad (\text{materiale ordinato})$$

Per il cristallo NNO il valore di S calcolato dall'eq. di Boltzmann supera di $5.73 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ quello trovato dalla misura di C_P in funzione di T. Il motivo è che NNO a 0 K non è perfettamente ordinato. Ciascuna molecola può assumere indifferentemente una o l'altra di 2 orientazioni a 180° tra loro. Ciò comporta **un'entropia residua** per mole

$$S_{(0 \text{ K})} = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ (per mole)}$$

Nota: le tabelle riportano i ΔH° (e ΔG°) standard di formazione, ma per l'entropia è riportato il valore di S° in assoluto (non ΔS° di formazione).

ENERGIA LIBERA (G, A)

L'unico criterio di spontaneità rimane quello previsto dalla 2^a legge. Tuttavia, è spesso di difficile applicazione perché (fissato stato iniziale e finale del sistema e stato iniziale dell'ambiente) non è facile conoscere lo stato finale dell'ambiente (cambia a seconda del tipo di processo perché cambiano Q e W in gioco). Solo per un sistema isolato (E, V = cost.) non deve essere considerato l'ambiente, ma i sistemi isolati sono rari. Da qui la ricerca di una proprietà più comoda da utilizzare come criterio di spontaneità, il cui Δ sia da valutare solo sul sistema, in condizioni di scambio di Q e W. Questa proprietà è stata trovata, anzi due:

$$G = H - TS \quad (\text{energia libera di Gibbs})$$

$$A = E - TS \quad (\text{energia libera di Helmholtz})$$

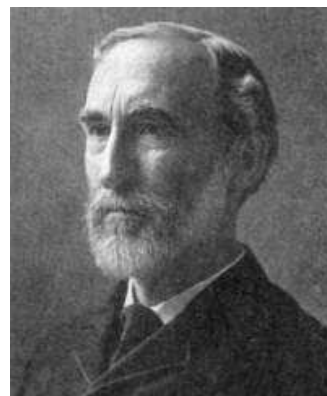
I differenziali (processo reversibile, solo W di espansione) sono: $dG = VdP - SdT$; $dA = -PdV - SdT$

(vedi Diapo successiva)

Valgono quindi le relazioni:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P ; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$



Josiah Willard Gibbs

DIFFERENZIALI TOTALI DI G e A

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS - S dT$$

operando le sostituzioni :

$$dH = dE + P dV + V dP$$

$$dE = dQ_{rev} - P dV = T dS - P dV \quad (\text{REV. e solo W esp.})$$

$$\Rightarrow dG = V dP - S dT$$

$$A = E - TS$$

$$dA = dE - S dT - T dS$$

operando le sostituzioni :

$$dE = dQ_{rev} - P dV = T dS - P dV \quad (\text{REV. e solo W esp.})$$

$$\Rightarrow dA = -P dV - S dT$$

Importante : G e A sono state definite in questo modo perché si può dimostrare che

$$(\Delta G_{\text{sis}})_{T,P} = -T \Delta S_{\text{TOT}} \quad \text{e} \quad (\Delta A_{\text{sis}})_{T,V} = -T \Delta S_{\text{TOT}}$$

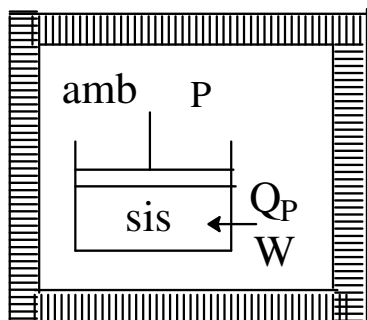
\Rightarrow per un **PROCESSO SPONTANEO** :

$$(\Delta G_{\text{sis}})_{T,P} < 0$$

$$(\Delta A_{\text{sis}})_{T,V} < 0$$

Quindi l'energia libera del sistema raggiunge un minimo all'equilibrio, dove $(\Delta G)_{T,P} = 0$ o $(\Delta A)_{T,V} = 0$.

DIMOSTRAZIONE: relazione tra ΔS_{TOT} e $(\Delta G_{\text{sis}})_{T,P}$



Scambio REV. di Q a P e T = cost.,

$$\Delta S_{\text{amb}} = -Q_P/T = -\Delta H_{\text{sis}}/T$$

(poiché a P = cost. $Q_P = (\Delta H)_P$)

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}}/T$$

ricordando che $(\Delta G_{\text{sis}})_T = \Delta H - T \Delta S$

$$\Rightarrow -T \Delta S_{\text{TOT}} = (\Delta G_{\text{sis}})_{T,P}$$

Poiché per un processo spontaneo $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$ (come anche T in gradi Kelvin)

$$\Rightarrow (\Delta G_{\text{sis}})_{T,P} < 0 \quad \text{processo IRREV.}$$

$$(\Delta G_{\text{sis}})_{T,P} = 0 \quad \text{processo REV. (equilibrio)}$$

In modo analogo, si dimostra che a T e V = cost.

$$(\Delta A_{\text{sis}})_{T,V} < 0 \quad \text{processo IRREV.}$$

$$(\Delta A_{\text{sis}})_{T,V} = 0 \quad \text{processo REV. (equilibrio)}$$

Le definizioni $G = H - T S$ e $A = E - T S$ sono quindi formulate (a posteriori) in modo che le loro variazioni, valutate solo sul sistema, possano sostituire il ΔS_{TOT} (seconda legge) come criterio di spontaneità. Tuttavia, si può comprendere il **significato fisico dell'energia libera**.

Con $T = \text{cost.} \rightarrow (dA)_T = dE - T dS$

Per un processo reversibile: $(dA)_T = dE - dQ_{rev} = dW_{rev}$

$\Rightarrow (\Delta A)_T = W_{MAX} (= \Delta E - T \Delta S)$

Quindi, ΔA rappresenta il massimo lavoro (reversibile) che il sistema può fornire in un processo isotermico.

NOTA: mentre in un sistema meccanico $W = \Delta E$, in un sistema termodinamico entra in gioco anche l'entropia: il sistema può trasformare in W calore prelevato dall'ambiente o, viceversa, deve perdere energia interna per fornire Q (oltre che W) all'ambiente, a seconda che il suo ΔS nel processo sia > 0 oppure < 0 .

Per l'energia libera di Gibbs abbiamo ottenuto il differenziale totale $dG = V dP - S dT$ per un processo reversibile con solo lavoro di espansione

$\Rightarrow (dG)_{P,T} = dW_{\neq esp} (\text{rev.})$

$(\Delta G)_{T,P} = W_{MAX} \neq esp$

quindi ΔG a $T,P = \text{cost.}$ rappresenta il massimo lavoro diverso da quello di espansione che il sistema può fornire in un processo.

EQUILIBRIO : $(\Delta G)_{T,P} = 0$

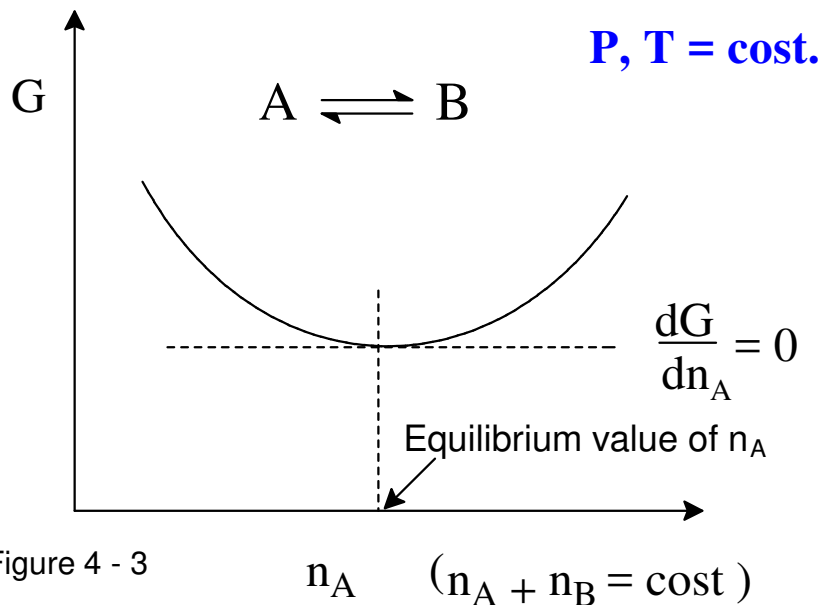
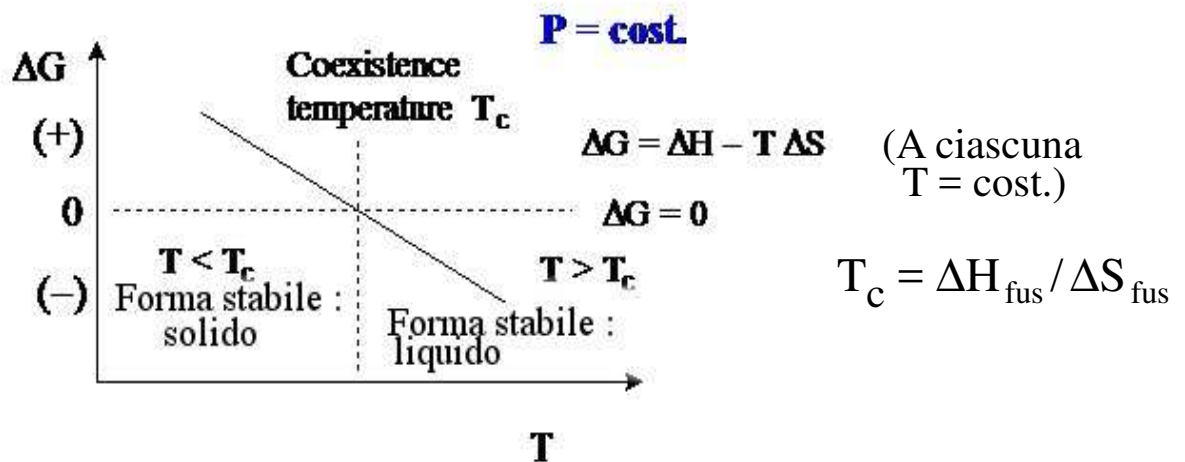


Figure 4 - 3

$S \rightleftharpoons L$ (TRANSIZIONE DI FASE)



Nota: 1) pendenza della retta = $-\Delta S$; 2) possono cambiare le masse relative (prop. estens.), ma in questo caso particolare le concentrazioni sia del liquido che del solido sono costanti.

ESERCIZIO – Equilibrio tra 2 fasi solide: grafite-diamante

Il carbonio esiste nelle due forme solide grafite e diamante.

A 25 °C e $P = 1 \text{ atm}$ la forma stabile è la grafite



Commento: la stabilità del diamante è quindi dovuta alla grande barriera di energia da superare per passare da una forma all'altra.

Valutare a quale pressione il diamante diventa la forma stabile a 25 °C, sapendo che le densità del diamante e della grafite sono rispettivamente 3.52 e 2.25 g/cm³.

Poiché per ciascuna sostanza $(dG_i)_T = V dP$,

$$d(\Delta G)_T = dG_{\text{diam}} - dG_{\text{graf}} = (\bar{V}_{\text{diam}} - \bar{V}_{\text{graf}}) dP = \Delta V^{\text{reaz}} dP$$

Dalle densità si ricava $\Delta V = -1.924 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\text{All'equilibrio } (\Delta G)_{T,P} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{685}^0 d\Delta G = \int_1^P \Delta V dP$$

Notare che, poiché $\Delta V < 0$, la P di equilibrio sarà > 1 .

$$-685 \times 4.184 = -1.924 \times 10^{-3} \times (P - 1) \times 101.325$$

$$\Rightarrow P = 14134 \text{ atm}$$

Commenti

Nell'equilibrio tra due fasi fisiche, ad es. solido/liquido, fusione del ghiaccio a $P = 1 \text{ atm.}$: $H_2O_{(S)} \leftrightarrow H_2O_{(L)}$ la condizione $(\Delta G)_{T,P} = \bar{G}_L - \bar{G}_S = 0 = \Delta H - T \Delta S$ comporta che $T_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} / \Delta S_{\text{fus}}$. Sia il solido che il liquido sono sostanze pure, con concentrazione costante (può cambiare la massa, proprietà estensiva, ma non la concentrazione). All'equilibrio tra 2 fasi c'è un solo grado di libertà (regola di Gibbs), già utilizzato fissando la P totale. La T di equilibrio alla P di 1 atm è una sola ($273,15 \text{ °C}$) e non la possiamo scegliere noi.

Per il sistema che comprende i due componenti A e B in fase gas c'è una differenza importante: la pressione parziale (l'equivalente della concentrazione in soluzione) di entrambi varia con il numero di moli ($V = \text{cost.}$). I gradi di libertà sono $(1 - 1 + 2) = 2$ (a causa del vincolo di equilibrio, $c = 1$ perché un solo componente può variare la propria pressione parziale in modo indipendente). È possibile scegliere sia la P totale ($= P_A + P_B$) che la T , mentre le pressioni parziali P_A e P_B restano fissate automaticamente in modo che $(\Delta G)_{T,P} = 0$. Oppure si possono scegliere T e P_A ; in questo caso il valore di P_B (e tutte le altre variabili intensive) verrà fissato automaticamente. **Le energie libere molari di A e B sono una funzione delle loro pressioni parziali.**

L'ENERGIA LIBERA DIPENDE DALLA PRESSIONE PARZIALE (CONCENTRAZIONE)

Per **gas ideale** ($PV = nRT$), a **T = cost.** :

$$(dS)_T = dH/T - V dP/T ; (dG)_T = V dP - S dT = -T (dS)_T$$

ovvero, ΔG è dovuta solo a ΔS (infatti $\Delta H = 0$)

$$(dG)_T = (nRT/P) dP = nRT d \ln P \rightarrow (\Delta G)_T = nRT \ln (P_2/P_1)$$

Prendendo come riferimento lo stato con **pressione parziale unitaria** (**stato standard**, denotato dal simbolo $^\circ$)

$$G_i = n_i \bar{G}_i = n_i \bar{G}_i^\circ + \Delta G_i = n_i \bar{G}_i^\circ + n_i RT \ln (P_i/P_i^\circ) = \\ = n_i \bar{G}_i^\circ + n_i RT \ln P_i$$

Per analogia, in una **soluzione ideale** $(\Delta G)_T = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S$, ovvero, al variare della concentrazione c_i di un soluto varia S , ma $\Delta H = 0$ (come per gas ideale) :

$$G_i = n_i \bar{G}_i^\circ + n_i RT \ln c_i \quad (\text{soluzione ideale})$$

NOTA : sia la concentrazione che $P (= n RT/ V)$ sono una misura delle particelle per unità di volume.

In soluzione, lo stato di riferimento è quello a **conc. = 1**. Se si sceglie come unità di concentrazione la frazione molare ($x = n_i/n$), allora il riferimento è la sostanza pura ($x = 1$) e spesso come simbolo si usa \bullet anziché $^\circ$.

NOTA : in soluzione lo stato standard implica (oltre a conc. = 1) anche che una sostanza è sottoposta a P unitaria. Infatti, oltre al soluto c'è il solvente (1 componente addizionale), quindi un grado di libertà in più.

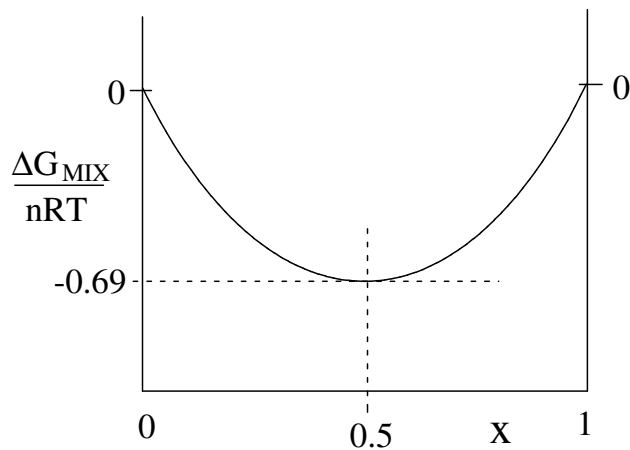
ΔG DI MESCOLOAMENTO

Mescolando vari liquidi puri ($x = 1$) per ottenere una soluzione ideale, si ha una diminuzione di energia libera:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{MIX}} &= \sum G_i - \sum n_i \bar{G}_i^\bullet = \sum n_i \bar{G}_i^\bullet + \sum n_i RT \ln x_i - \sum n_i \bar{G}_i^\bullet \\ &= \sum n_i RT \ln x_i = RT \sum (n/n) n_i \ln x_i\end{aligned}$$

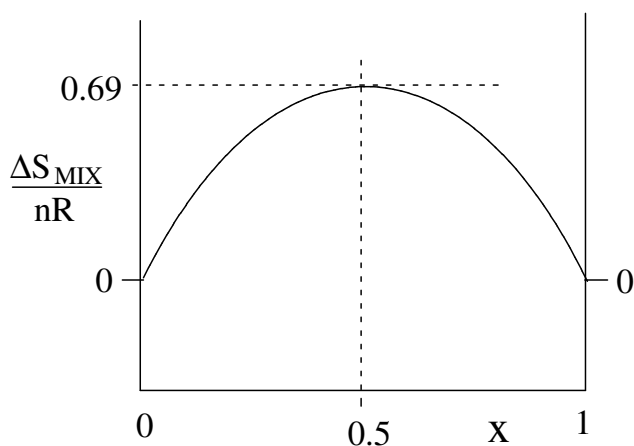
$$\Rightarrow \Delta G_{\text{MIX}} = nRT \sum x_i \ln x_i$$

ΔG E ΔS DI MESCOLOAMENTO (MISCELA BINARIA IDEALE)



$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{MIX}} &= nRT \sum x_i \ln x_i = \\ &nRT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{MIX}} &= -nR \sum x_i \ln x_i = \\ &-nR [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]\end{aligned}$$

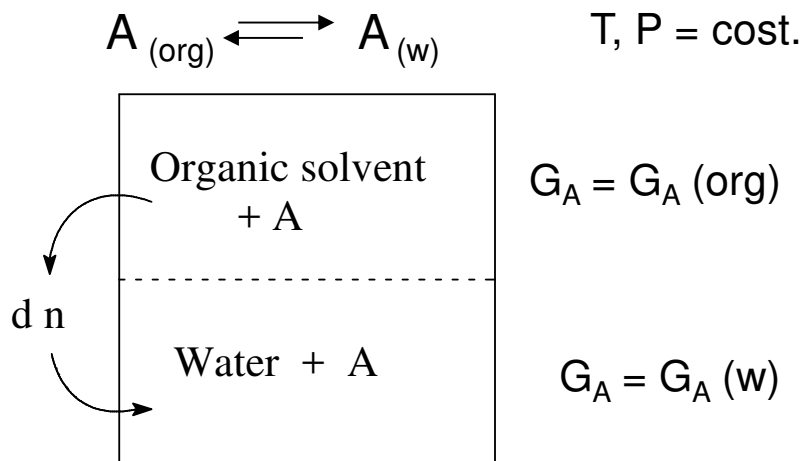


NOTA: $\Delta G_{\text{MIX}} = -T \Delta S_{\text{MIX}}$

$\Delta E_{\text{MIX}} = \Delta H_{\text{MIX}} = 0$

Figure 11-3 e 11-4 (Castellan)

POTENZIALE CHIMICO e ripartizione di un soluto tra 2 fasi liquide



Condizione di equil.: $(\Delta G)_{T,P} = 0$ per trasferire $d n$ moli.

La minimizzazione di G totale del sistema comporta che a T e P costanti il trasferimento di $d n$ moli del soluto **A** dalla fase organica a quella acquosa (o viceversa) sia accompagnata da un $\Delta G = 0$.

$$(\Delta G)_{T,P} = [\Delta G_{(w)} / \Delta n_{(w)}] d n - [\Delta G_{(org)} / \Delta n_{(org)}] d n = 0$$

$$\rightarrow [\Delta G_{(w)} / \Delta n_{(w)}]_{T,P} = [\Delta G_{(org)} / \Delta n_{(org)}]_{T,P}$$

$$\text{in forma derivata} \rightarrow (\partial G_{(w)} / \partial n_{(w)})_{T,P} = (\partial G_{(org)} / \partial n_{(org)})_{T,P}$$

La derivata parziale dell'energia libera totale rispetto alle moli di un componente rappresenta l'energia libera molare di quel componente ed è una grandezza (intensiva) fondamentale, a cui viene dato il nome di **potenziale chimico** :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Per un sistema costituito da **un solo componente** in fase gas la pressione parziale P_i coincide con la pressione totale P (quindi $P_i = P$), e ricordando che $P_i^\circ = 1$

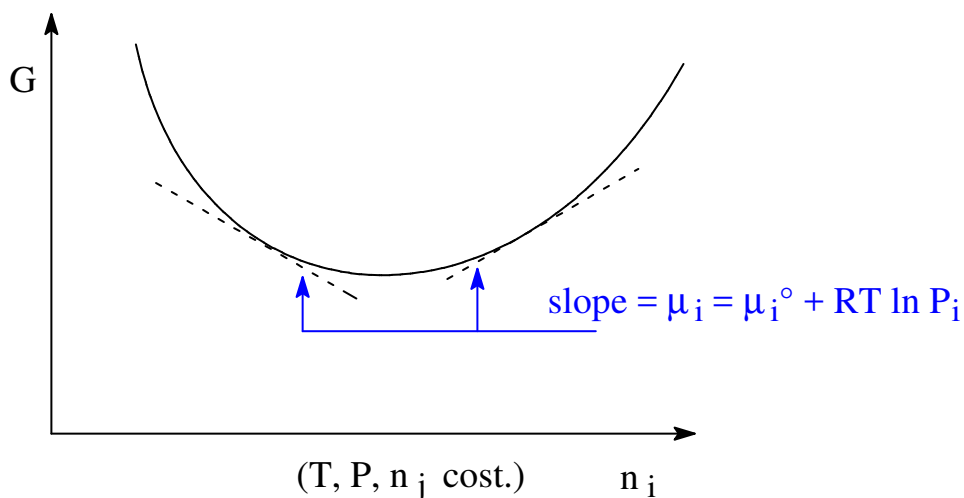
$$\Rightarrow G = n_i \bar{G}_i^\circ + n_i RT \ln (P_i / P_i^\circ) = n_i \bar{G}_i^\circ + n_i RT \ln P$$

$$\Rightarrow (\partial G / \partial n_i)_{T,P} = \mu_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln P = \bar{G}_i^\circ + RT \ln P_i$$

Indicando \bar{G}_i° (G molare standard) con μ_i° (μ_i con $P_i = 1$)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (\text{gas ideale})$$

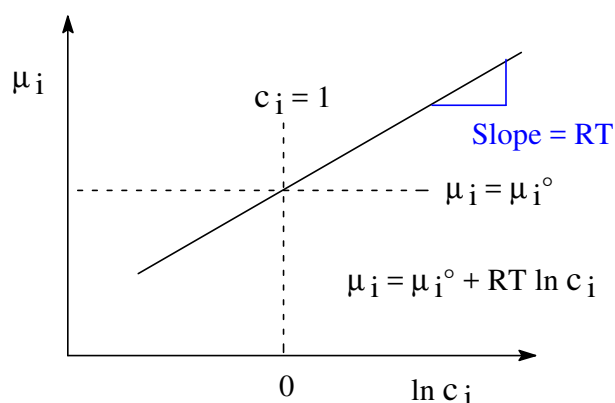
Si può dimostrare (ma non lo facciamo) che lo stesso risultato vale anche nel caso di un sistema formato da più componenti.



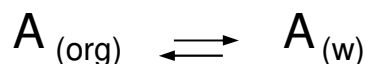
All'aumentare del numero di moli di i , con T , P e n_j costanti, il contributo di G_i all'energia libera totale aumenta perché aumentano sia n_i che P_i (quindi, μ_i).

NOTA: per P_i che tende a 0, μ_i tende a $-\infty$.

Per analogia con il gas, in una **soluzione ideale** si avrà $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ (in generale, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$); μ aumenta linearmente con il logaritmo della concentrazione:



Tornando al **coefficiente di partizione** di un soluto **A** tra due fasi liquide:



$$(\Delta G)_{T,P} = 0 = \mu_{(w)} - \mu_{(org)} \Rightarrow \mu_{(w)} = \mu_{(org)} \quad \text{all'equilibrio}$$

$$\mu_{(w)}^\circ + RT \ln C_{(w)} = \mu_{(org)}^\circ + RT \ln C_{(org)}$$

$$RT (\ln C_{(w)} - \ln C_{(org)}) = -(\mu_{(w)}^\circ - \mu_{(org)}^\circ)$$

$$\ln (C_{(w)} / C_{(org)}) = -(\mu_{(w)}^\circ - \mu_{(org)}^\circ) / RT$$

$$K_p = C_{(w)} / C_{(org)} = e^{-[\mu_{(w)}^\circ - \mu_{(org)}^\circ] / RT}$$

NOTA : 1) la condizione perchè una sostanza sia ripartita in equilibrio tra più fasi è sempre che il suo potenziale chimico (non la G totale) sia lo stesso in tutte le fasi; 2) il soluto A è più concentrato nella fase in cui il suo μ° è minore; 3) il valore numerico del coefficiente di partizione K_p (adimensionale) NON dipende dalle unità di concentrazione scelte; i valori dei singoli μ° invece cambiano, ma non la loro differenza (**perché ?**).

K_{ow} , coefficiente di partizione ottanolo/acqua

È molto diffuso in campo ambientale e idrogeologico
l'uso del coefficiente di partizione ottanolo/acqua, K_{ow} :

$$K_{ow} = \frac{[conc.]_{n-ottanolo}}{[conc.]_{acqua}}$$

talvolta indicato con la notazione P_{ow} o D_{ow} per distinguere tra la concentrazione in acqua, rispettivamente, o solo della forma non dissociata o di tutte le forme (anche dissociate in ioni). La idrofilia di un composto fornisce un'indicazione della sua facilità a trasferirsi in acqua, con possibilità di inquinare falde ed ambienti acquiferi, con pericolo per animali e/o per la vita acquatica.

Il coefficiente di partizione ottanolo/acqua è tipicamente usato per valutare la facilità di trasferimento di composti organici inquinanti dal suolo all'acqua freatica e alle vene acquifere e viene comunemente indicato su scala logaritmica in base 10, ovvero come $\log P_{ow}$. I valori assunti da $\log P_{ow}$ sono tipicamente negativi per sostanze ad alto carattere idrofilo, mentre sono positivi e via via crescenti all'aumentare del carattere idrofobo.



Sistema a due fasi, idrofobica (sopra) e idrofilica (sotto) per misurare il K_{ow}

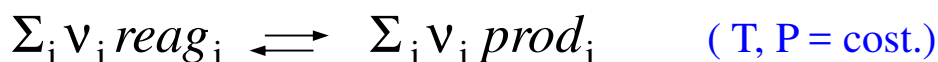
EQUILIBRIO CHIMICO

Per un sistema chiuso a composizione fissa $G = G(T, P)$ e $dG = V dP - S dT$. Più in generale, può variare il numero di moli dei diversi componenti : $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$

$$\Rightarrow dG = V dP - S dT + (\partial G / \partial n_1)_{P, T, n_2, \dots} dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{P, T, n_1, \dots} dn_2 + \dots$$

$$\Rightarrow dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Per una reazione generica, con v = coef. stechiom. :



$$dG^{(\text{reag})} = \sum_i^{(\text{reag})} \mu_i v_i dn_i ; \quad dG^{(\text{prod})} = \sum_i^{(\text{prod})} \mu_i v_i dn_i$$

dove dn_i = moli consumate per un reagente con $v_i = 1$.

$$\Delta G_{\text{REAZ.}} (\text{mol}^{-1}) = d\Delta G_{\text{REAZ.}} / dn_i = [dG^{(\text{prod})} - dG^{(\text{reag})}] / dn_i = \sum_i^{(\text{prod})} v_i \mu_i - \sum_i^{(\text{reag})} v_i \mu_i$$

all'equilibrio $(\Delta G_{\text{REAZ.}})_{T,P} = 0$

Esprimendo ciascun μ_i come $\mu_i^\circ + RT \ln p_i$:

$$\Delta G_{\text{REAZ.}} = \sum_i^{(\text{prod})} v_i \mu_i^\circ - \sum_i^{(\text{reag})} v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i^{(\text{prod})} v_i \ln p_i - RT \sum_i^{(\text{reag})} v_i \ln p_i = 0$$

(dove sono stati separati i termini standard da quelli dipendenti dalla pressione)

$$\Delta G_{\text{REAZ.}} = \Delta G_{\text{REAZ.}}^\circ + RT \sum_i^{(\text{prod})} \ln p_i^{v_i} - RT \sum_i^{(\text{reag})} \ln p_i^{v_i} = \Delta G_{\text{REAZ.}}^\circ + RT \ln [\prod_i^{(\text{prod})} p_i^{v_i} / \prod_i^{(\text{reag})} p_i^{v_i}] = 0$$

$$\Rightarrow -RT \ln K_{\text{eq}} = \Delta G_{\text{REAZ.}}^\circ \quad \text{o} \quad K_{\text{eq}} = e^{-\Delta G_{\text{REAZ.}}^\circ / RT}$$

$$\text{con } K_{eq} = \frac{\prod_i p_i^{\nu_i} (prod.)}{\prod_i p_i^{\nu_i} (reag.)}$$

NOTA :

- 1) all'equilibrio, il rapporto tra le 2 produttorie deve essere costante perché, a ciascuna T, $\Delta G^\circ_{\text{REAZ.}}$ è costante;
- 2) la k_{eq} è adimensionale (ciascuna p sta per p/p°), ma il valore numerico dipende dalle unità di pressione (tranne che per $\Delta v = 0$, ovvero, il numero totale delle moli non cambia da reagenti a prodotti) → anche il valore di ΔG° deve dipendere dalle unità di pressione scelte. **Perché ?**
- 3) piccole variazioni di ΔG° comportano grandi variazioni di k_{eq} , essendo la dipendenza esponenziale. La k_{eq} aumenta di 10 volte per una diminuzione di $\Delta G^\circ_{\text{REAZ.}}$ di 5.7 kJ/mol.

NOTA. Per la reazione $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta G_{\text{REAZ}} = \mu^\circ_{\text{CaO}} + \mu^\circ_{\text{CO}_2} + RT \ln p_{\text{CO}_2} - \mu^\circ_{\text{CaCO}_3}$$

ovvero, per le concentrazioni (costanti) dei solidi (o liquidi) puri si adotta la convenzione di usare la frazione molare come unità di concentrazione

$$\Rightarrow x = 1, \ln x = 0, \mu = \mu^\circ$$

$$\text{All' equilibrio: } (\Delta G)_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0$$

$$\Rightarrow K_{eq} = p_{\text{CO}_2}$$

ΔG STANDARD DI REAZIONE ($\Delta G^\circ_{\text{REAZ}}$)

Il ΔG° di reazione (a una certa T, fase gas) rappresenta la variazione di energia libera associata alla trasformazione di 1 mole di reagente con $\nu = 1$ (e di tutti gli altri in base alla stechiometria) in prodotti quando ciascuno è in condizioni standard (pressione parziale unitaria).

NOTA: in fase gas, fissata la T, ΔG° (e quindi K_{eq}) non dipende né dalla P totale né da altri fattori.

Ad esempio, per $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{g})}$
il modo concettualmente più diretto per esprimere $\Delta G^\circ_{\text{REAZ}}$ è
$$\Delta G^\circ_{\text{REAZ}} = \mu^\circ(\text{CO}_2) + \frac{1}{2} \mu^\circ(\text{N}_2) - \mu^\circ(\text{NO}) - \mu^\circ(\text{CO})$$

Non conosciamo i valori assoluti dei μ° . Possiamo però conoscere i ΔG_f° di ciascuna specie (ΔG° per la formazione di una mole, a partire dai composti elementari nel loro stato fisico stabile a quella T e P=1, come già visto per i ΔH_f°).

Come per $\Delta H^\circ_{\text{REAZ}}$, possiamo immaginare che la reazione avvenga in 2 stadi, uno per "smontare" i reagenti a composti elementari e l'altro per "rimontarli" sotto forma di prodotti:

Reagenti* \rightarrow *Composti elementari* \rightarrow *Prodotti

Per il primo stadio $\Delta G^\circ_1 = - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reag.})$, per il secondo stadio $\Delta G^\circ_2 = \sum \Delta G_f^\circ (\text{prod.})$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{REAZ.}} = \sum_i \Delta G_f^\circ (\text{prod.}) - \sum_i \Delta G_f^\circ (\text{reag.})$$

I ΔG_f° si trovano normalmente tabulati a T = 298 K.

Standard free energy of formation
of various pure substances (1 atm., 298 K)

	$\Delta G^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$
CO (g)	– 137.3
CO ₂ (g)	– 394.4
CH ₄ (g)	– 50.8
NO (g)	86.7
NO ₂ (g)	51.8
NH ₃ (g)	– 16.6
H ₂ O (g)	– 228.59
H ₂ O (l)	– 237.19
SO ₃	– 370.4
H ₂ S (g)	– 33.0
Glucose (s)	– 910
Sucrose (s)	– 1554
Ethanol (l)	– 175

NOTA : naturalmente non sono riportati i composti
elementari, come O₂ (g), N₂ (g), ... **Perché ?**

DIPENDENZA DELLA k_{eq} DALLA TEMPERATURA

$$dG = \cancel{V dP} - S dT + \sum_i \cancel{\mu_i} dn_i = -S dT \quad (P \text{ e } n_i = \text{cost.})$$

$$d\Delta G^{\text{reaz.}} = dG_{(\text{prod})} - dG_{(\text{reag})} = -(S_{(\text{prod})} - S_{(\text{reag})}) dT$$

$$\Rightarrow \partial \Delta G / \partial T = -\Delta S$$

(equazione di Gibbs-Helmholtz, che consente di trovare ΔS se si conosce ΔG in funzione di T).

Poichè $\ln k_{eq} = -(1/R) \cdot \Delta G^\circ / T$, occorre trovare

$$\partial (\Delta G^\circ / T) / \partial T = (1/T) \cdot \partial \Delta G^\circ / \partial T + \Delta G^\circ \cdot \partial (1/T) / \partial T =$$

$$= -\Delta S^\circ / T - \Delta G^\circ / T^2 = (-T \Delta S^\circ - \Delta G^\circ) / T^2$$

ricordando che a ciascuna T costante $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$\Rightarrow \partial (\Delta G^\circ / T) / \partial T = -\Delta H^\circ / T^2$$

$$\Rightarrow (\partial \ln k_{eq} / \partial T)_P = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (\text{equaz. di van't Hoff})$$

ovvero, $\partial \ln k_{eq} / \partial (1/T) = -\Delta H^\circ / R$

NOTA: la forma differenziale è la più adatta per prevedere la dipendenza di $\ln k_{eq}$ (e quindi k_{eq}) da T :

- la k_{eq} aumenta con T (derivata positiva) se $\Delta H^\circ > 0$ (reazione endotermica),
- la k_{eq} diminuisce con T se $\Delta H^\circ < 0$ (reazione esotermica).

Integrando tra T_1 e T_2 :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ESERCIZIO - Produzione di NO_x nei motori a combustione

Usare i ΔH_f° e ΔG_f° tabulati (298 K) per valutare la pressione parziale di NO in equilibrio con 0.8 atm N_2 e 0.2 atm O_2 a 25 °C e 1000 °C. Assumere che $\Delta H^\circ_{\text{REAZ.}}$ sia indipendente da T (anche se questa approssimazione non è trascurabile).

DIPENDENZA DELLA k_{eq} DALLA DALLA PRESSIONE TOTALE

La relazione $-RT \ln k_{eq} = \Delta G^\circ_{REAZ.}$ implica che la k_{eq} non dipende dalla P_{TOT} per reazioni in fase gas. Infatti, ΔG° (pressioni parziali unitarie di ciascun gas) non dipende dalla P_{TOT} . Per un sistema in soluzione, la grandezza che corrisponde alla pressione parziale è la concentrazione.

Bisogna però tenere conto di una differenza rispetto allo stato gassoso. Le concentrazioni e la P a cui sono sottoposti i componenti variano in modo indipendente. Il $\Delta G^\circ_{REAZ.}$

adesso implica non solo concentrazioni unitarie, ma anche P_{TOT} unitaria sulla soluzione. Se si vuole definire la k_{eq} a $P_{TOT} \neq 1$, occorre apportare la correzione dovuta alla dipendenza del potenziale chimico dalla pressione:

$$(d\mu_i)_T = \bar{V}_i dP \Rightarrow \Delta G^\circ_{P \neq 1} = \Delta G^\circ + \int_1^P \Delta V_{REAZ.} dP$$

$$\text{Poiché } -RT \ln k_{eq} = \Delta G^\circ_{P \neq 1} = \Delta G^\circ + \int_1^P \Delta V_{REAZ.} dP$$

$$\Rightarrow (\partial \ln k_{eq} / \partial P)_T = -(\Delta V^c / RT) \quad (\text{N.B.: } \Delta G^\circ = \text{cost.})$$

$$\Rightarrow \ln(k_{eq}^P / k_{eq}^{P=1}) = -(\Delta V^c / RT)(P - 1)$$

dove ΔV^c indica che (se partecipassero alla reazione anche specie in fase gas) il ΔV di reazione deve essere valutato solo sulle specie in fase condensata.

NOTA: nella applicazione di questa relazione occorre fare attenzione ad usare unità di misura consistenti per V, P e R (ad es., se si usa $R=0.082 \text{ (L atm) K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, V e P devono essere espressi in L e atm).

L'effetto della P sulla k_{eq} è relativamente piccolo e viene spesso trascurato. L'approssimazione però non è accettabile a P dell'ordine di decine di atm o maggiore, come in diversi processi di interesse ambientale (ad es., goccioline di nebbia).

FORMAZIONE DI NEBBIE IN ATMOSFERA SOVRASATURA

Le goccioline d'acqua che si formano per nucleazione attorno ai corpuscoli atmosferici, nel tragitto verso il suolo, si arricchiscono (per diffusione) di inquinanti. Proprio le gocce più piccole, che riescono a penetrare nei bronchi, sono quelle più inquinate perché la velocità di discesa è $\propto r^2$ (legge di Stokes).

Per effetto della tensione superficiale (γ) una gocciolina d'acqua è sottoposta ad una pressione aggiuntiva inversamente proporzionale al raggio r :

$$dW = F dL = \gamma dA = P dV \Rightarrow P = \gamma (dA / dV)$$

$$A = 4 \pi r^2 \quad dA = 8 \pi r dr$$

$$V = 4/3 \pi r^3 \quad dV = 4 \pi r^2 dr \Rightarrow \mathbf{P = 2 \gamma / r}$$

Per l'equilibrio di fase $L \leftrightarrow V$, $k_{eq} = p_{vapore} = p$

$$(\partial \ln p / \partial P_{TOT})_T = \bar{V}_L / RT \rightarrow \ln (p / p^*) = (\bar{V}_L / RT) (P_{TOT} - p^*)$$

dove $p^* = 17.5$ torr è la pressione di vapore in equilibrio col liquido a $T = 293$ K (in assenza di P aggiuntiva), $\bar{V}_L = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\gamma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Per una gocciolina con $\mathbf{r = 10^{-2} \mu m}$, ΔP dovuto a γ è : $\Delta P = 2 \gamma / r = 2 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} / 10^{-8} = 145,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 143.6 \text{ atm}$

$$P_{TOT} = 144.6 \text{ atm} \Rightarrow \ln (p / p^*) = (144.6 \text{ atm} - \approx 0) \times 18 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} / (0.082 \times 293) \text{ L atm mol}^{-1} = 0.108 \Rightarrow p / p^* = 1.114$$

$$\Rightarrow \mathbf{p = 19.5 \text{ torr}}$$

La p di vapore di equilibrio aumenta di oltre l' 11% rispetto all'acqua non sotto forma di goccioline; questa sovrasaturazione non è termodinamicamente stabile (il raggio tende ad aumentare fino ad eliminare il gradiente di p rispetto al resto dell'ambiente), ma la cinetica del processo è lenta ed il fenomeno viene rimosso dalle mutate condizioni metereologiche.

EQUILIBRI DI FASE : REGOLA DELLE FASI

La regola delle fasi di Gibbs $f = c - p + 2$ può essere dimostrata: si comincia col contare il numero totale di variabili intensive, per poi sottrarre il numero di vincoli. Un sistema costituito da un solo componente (o a composizione fissa) in un'unica fase ha 2 gradi di libertà (ciascuna proprietà è funzione di 2 variabili indipendenti), ad es., P e T.

Un sistema con c componenti (1, 2, ..., c) e p fasi (a, b, \dots, p) è sicuramente definito se, oltre a P e T, si conosce la concentrazione di tutti i componenti in ciascuna fase, ovvero, $(c \times p)$ concentrazioni, per un totale di $(c \times p) + 2$ variabili intensive. Vi sono però dei vincoli:

- in ciascuna fase: $\sum_i x_i = 1$, ovvero, scelte le concentrazioni di $(c - 1)$ componenti, quella dell'ultimo è automaticamente definita (ci sono quindi **p vincoli**).

- all'equilibrio, il potenziale chimico di ciascun componente deve essere uguale in tutte le fasi:

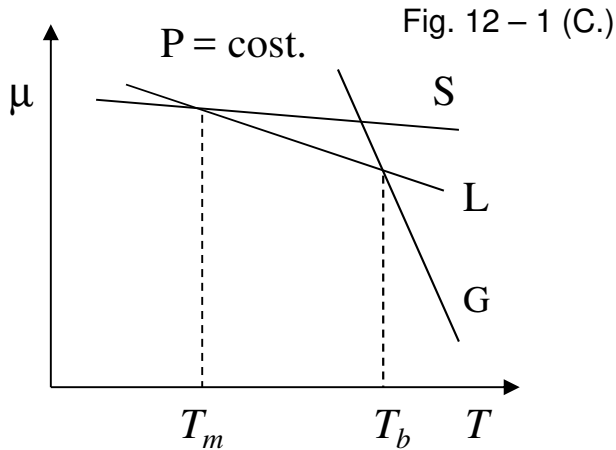
$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^a = \mu_1^b = \dots = \mu_1^p \\ \mu_2^a = \mu_2^b = \dots = \mu_2^p \\ \vdots \\ \mu_c^a = \mu_c^b = \dots = \mu_c^p \end{array} \right\} \quad c \times (p - 1) \text{ vincoli}$$

Le variabili indipendenti restano quindi :

$$f = (c \times p) + 2 - p - c \times (p - 1) = c - p + 2$$

Nota : c è il numero di componenti la cui conc. può variare indipendentemente. Ad es., in presenza di eq. $A \leftrightarrow B + C$, $c = 2$ perché la k_{eq} costituisce un ulteriore vincolo.

EQUILIBRI DI FASE : DIAGRAMMI DI FASE



$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT$$

$$(d\mu)_P = -\bar{S}dT$$

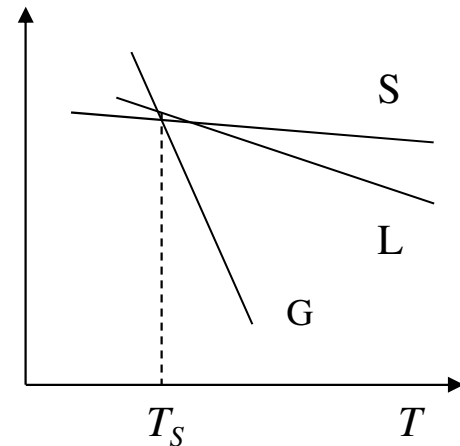
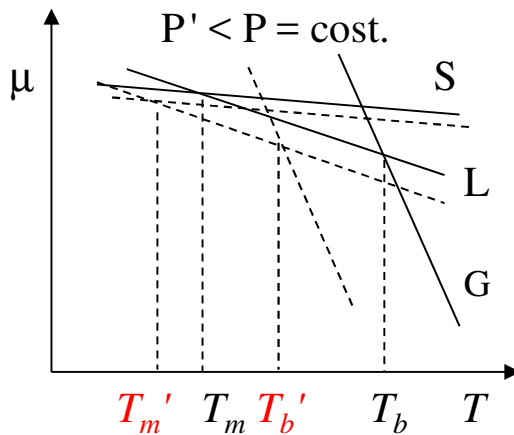
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}$$

$$\bar{S}_S < \bar{S}_L \ll \bar{S}_G$$

A ciascuna T , la fase fisica stabile è quella con il minore μ (minimizzazione dell'energia libera). Le intersezioni delle curve (uguale μ) determinano le T di equilibrio tra 2 fasi.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad \bar{V}_S \approx \bar{V}_L \ll \bar{V}_G$$

\Rightarrow Una diminuzione di P determina una diminuzione di μ proporzionale al \bar{V} .



L'abbassamento della T di fusione (esagerato in Figura) è molto minore di quello della T di ebollizione \Rightarrow si riduce l'intervallo di stabilità della fase liquida, fino a scomparire (sublimazione).

Lo stato di un sistema può essere rappresentato da un **diagramma di fase** con un numero di assi pari ai gradi di libertà. Una sostanza pura ($c=1$) possiede al massimo ($p=1$) 2 gradi di libertà; la scelta di P e T per gli assi è la più conveniente.

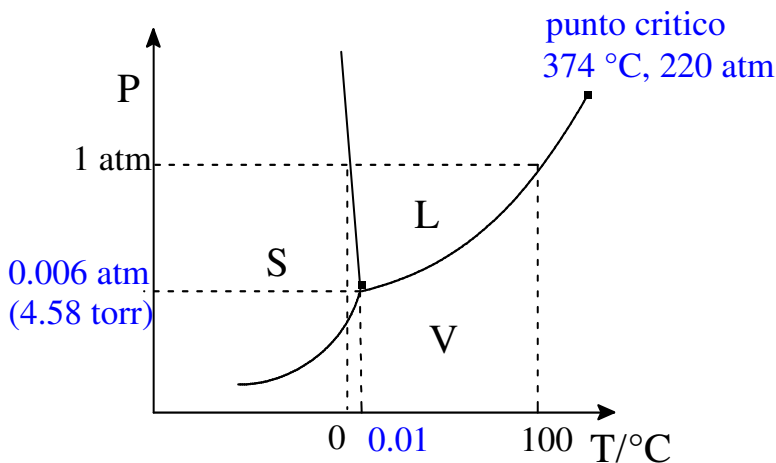


Diagramma di fase di H_2O

L'acqua è tra le pochissime sostanze con $\Delta V_{\text{fusione}} < 0$. Questo determina la particolarità di una pendenza negativa della curva S/L, ovvero, un aumento di P abbassa la T di fusione. Perché l'acqua posta sul fondo di un piatto un po' per volta evapora, anche se a $P = 1\text{ atm}$ e T ambiente la fase stabile è quella liquida?

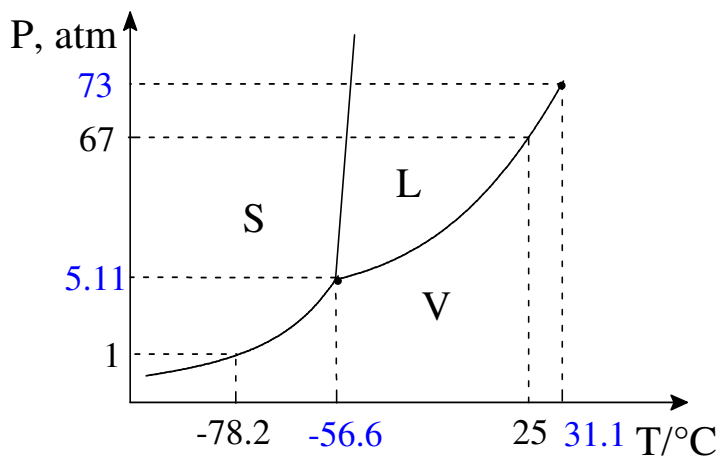


Diagramma di fase di CO_2

Il punto triplo si trova a $P > 5\text{ atm}$. A pressioni minori la fase liquida non è stabile. Il cosiddetto "ghiaccio secco", che trova frequente impiego nei laboratori, è appunto CO_2 allo stato solido, che sublima a circa $-78^\circ C$. Nelle bombole di CO_2 a T ambiente c'è equilibrio $L \leftrightarrow V$, ad una p_V di circa 67 atm .

Per un sistema a 2 componenti, il numero di gradi di libertà è 3. Di solito, per mantenere la comodità di un diagramma a 2 assi, si riporta la T (o P) in ordinata e la composizione in ascissa, fissando la P (o T) ad un valore costante.

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

E' un'equazione differenziale che consente di trovare la pendenza (dP/dT) delle curve di un diagramma di fase in ciascun punto. Se si dispone di una coppia (P,T) di equilibrio, per integrazione si possono trovare tutti i punti della curva.

Se A e B sono due fasi in equilibrio $\Rightarrow \mu_A = \mu_B$. Passando da una coppia (P,T) di equilibrio ad un'altra (cioè, da un punto su una curva ad un altro), le variazioni di μ_A e di μ_B devono essere uguali.

$$d\mu_A = \bar{V}_A dP - \bar{S}_A dT = d\mu_B = \bar{V}_B dP - \bar{S}_B dT$$

$$\Rightarrow (\bar{V}_B - \bar{V}_A) dP = (\bar{S}_B - \bar{S}_A) dT$$

$$dP/dT = \Delta S_{tr} / \Delta V_{tr} = \Delta H_{tr} / T \cdot \Delta V_{tr}$$

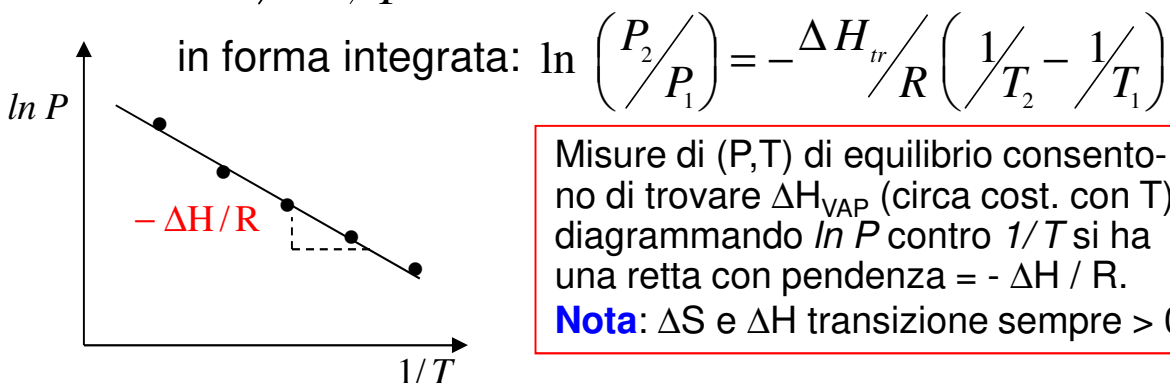
(poiché all'eq. $(\Delta G)_{T,P} = \Delta H - T \Delta S = 0$)

Nota: in prossimità del punto triplo la pendenza della curva S/V è maggiore di quella della curva L/V perché $\Delta H_{SUB} > \Delta H_{VAP}$.

Per le transizioni $L \leftrightarrow V$ o $S \leftrightarrow V$, $\Delta V_{tr} \approx \bar{V}$ del vapore

$$\Rightarrow dP/dT = P \Delta H_{tr} / R T^2 \Rightarrow d \ln P / dT = \Delta H_{tr} / R T^2$$

$$\Rightarrow d \ln P / d(1/T) = -\Delta H_{tr} / R$$



Misure di (P,T) di equilibrio consentono di trovare ΔH_{VAP} (circa cost. con T) diagrammando $\ln P$ contro $1/T$ si ha una retta con pendenza = $-\Delta H / R$.

Nota: ΔS e ΔH transizione sempre > 0

Per le transizioni $S \leftrightarrow L$ occorre conoscere ΔV di fusione :

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\Delta V_{FUS}}{\Delta H_{FUS}} \right) dP \Rightarrow \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{\Delta V_{FUS}}{\Delta H_{FUS}} \right) (P_2 - P_1)$$

ESERCIZIO - Le densità di ghiaccio e acqua a 0 °C e 1 atm sono, rispettivamente, 0.9179 g/cm³ e 0.9998 g/cm³. Il calore molare di fusione è 5980 J/mol. Calcolare la variazione della temperatura di fusione alla pressione di 2 atm.

$$\Delta V = (1/0.9998 - 1/0.9179) \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 18 \text{ g/mol} = -1.62 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln(T_2/273) = -1.62 \cdot 10^{-3} \text{ (L/mol)} \cdot 1 \text{ (atm)} \cdot 101.325 \text{ (J/L atm)} / 5980 \text{ (J/mol)} = -2.7 \cdot 10^{-5} \Rightarrow T_2 = (273 - 7.10^{-3}) \text{ K}$$

Alla P di 200 atm
(ricordando che 1 atm = 1.033 kg/cm², è circa la P esercitata dalla lama di un pattinatore sul ghiaccio)
 $\Rightarrow T_2 \approx (273 - 1.5) \text{ K}$



ESERCIZIO - A quale temperatura bolle l'acqua alla P di 0.9 atm ? ($\Delta H_{\text{eb}} = 40,67 \text{ kJ/mol}$).

$$\ln (0.9 \text{ atm}/1 \text{ atm}) = - 40670 / 8.314 \cdot (1/ T - 1/ 373)$$

$$-0.10536 = - 40670/8.314 (1/ T - 0.002681)$$

$$T = 370.0 \text{ K}$$

Approssimazioni: 1) trascurato V mol. del liquido e 2) vapore considerato ideale. Sono entrambe molto piccole.

ESERCIZIO – Calcolare a quale P occorre distillare il mercurio perché la T sia 100 °C, sapendo che a P = 1 atm la T di ebollizione è 357 °C e ΔH di vaporizzazione = 14,14 kcal/mol.

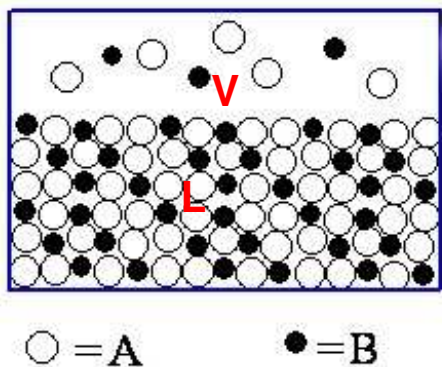
$$\ln (P/1) = - \Delta H_{\text{vap}}/R (1/373 - 1/630)$$

$$\ln P = -14140 \text{ cal mol}^{-1} / 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ K}$$

$$\ln P = -7.783 \quad \Rightarrow \quad P = 4.17 \cdot 10^{-4} \text{ atm} = 0.317 \text{ mm Hg}$$

SOLUZIONE IDEALE: LEGGE DI RAOULT

velocità di cattura $\propto p_A$
 = velocità di fuga $\propto x_A$



Interazioni A / A, B / B,
 A / B tutte uguali e
 volumi molari uguali.

Assumendo (a maggior
 ragione) che sia ideale
 anche il comportamento
 del vapore:

Come per gas ideale:

$$\Delta V_{\text{MIX}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{MIX}} = 0 ;$$

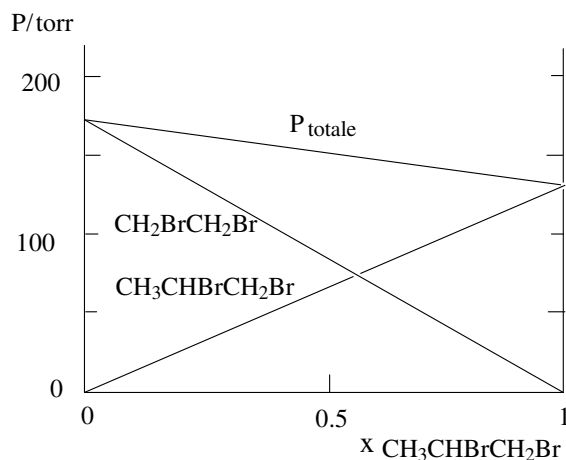
$$\Delta H_{\text{MIX}} = \Delta E_{\text{MIX}} + \Delta(PV) = 0$$

$$\Delta S_{\text{MIX}} = -nR \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta G_{\text{MIX}} = nRT \sum x_i \ln x_i$$

\Rightarrow **SOLUZIONE IDEALE**

$$\begin{cases} p_A = p_A^\bullet x_A \\ p_B = p_B^\bullet x_B = p_B^\bullet (1 - x_A) \\ p = p_A + p_B = p_B^\bullet + x_A (p_A^\bullet - p_B^\bullet) \end{cases}$$



$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A = \mu_{A(sol)}$$

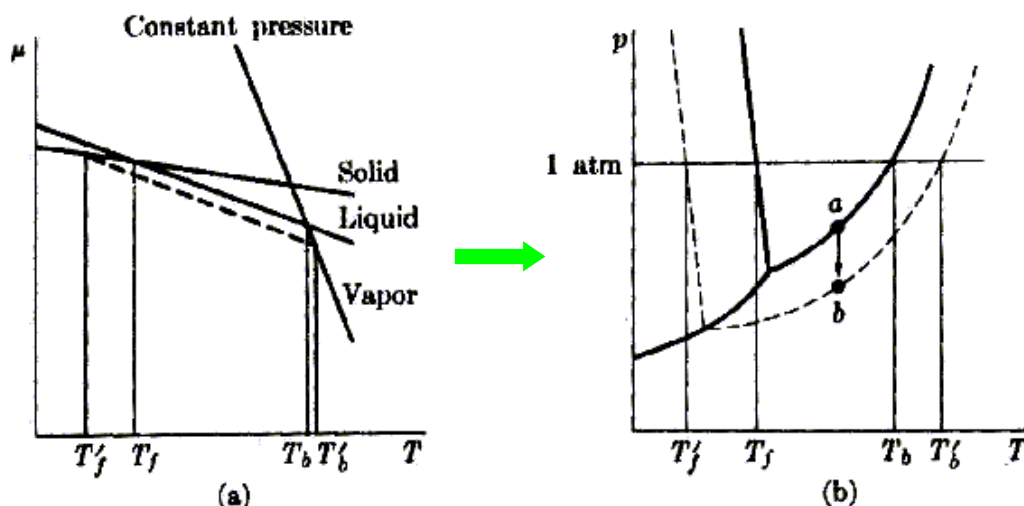
$$= \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A^\bullet x_A = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A^\bullet + RT \ln x_A$$

$$\Rightarrow \mu_{A(sol)} = \mu_{A(sol)}^\bullet + RT \ln x_A$$

$$(\text{con } \mu_{A(sol)}^\bullet = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A^\bullet)$$

PROPRIETA' COLLIGATIVE

La presenza di un soluto modifica il diagramma di fase del solvente:



- Diminuzione della pressione di vapore (Δp_v)
- Abbassamento (crioscopico) della T di fusione (ΔT_c)
- Innalzamento della temperatura di ebollizione (ΔT_{eb})
- Pressione osmotica

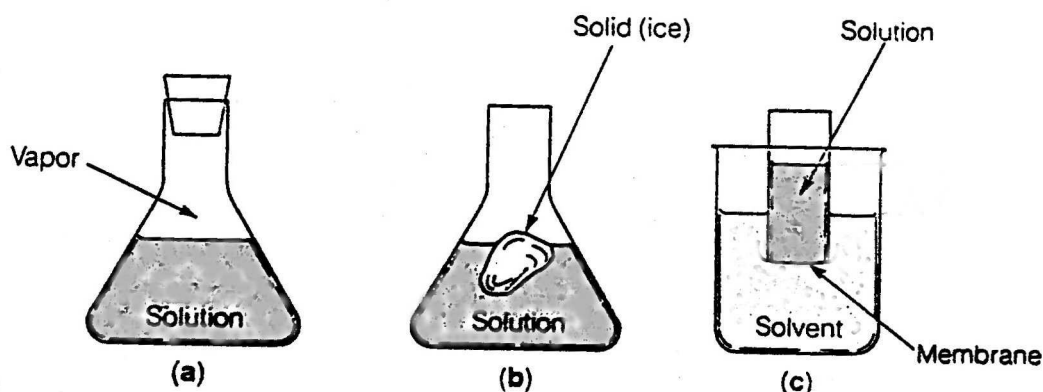
Sono la conseguenza del fatto che la dissoluzione di un soluto causa una diminuzione del potenziale chimico del solvente :

$$\mu_{A(sol)} = \mu^{\bullet}_{A(sol)} + RT \ln x_A \quad (x_A < 1 \Rightarrow \ln x_A < 0)$$

Ricordando l'espansione del viriale: $-\ln(1-x) = x + x^2/2 + x^3/3 + \dots$

con $x_B \ll 1$:
$$\mu_{A(sol)} \approx \mu^{\bullet}_{A(sol)} - RT x_B$$

Per una soluzione ideale, l'entità dell'effetto dipende dalle proprietà termodinamiche del solvente, mentre del soluto importa solo la concentrazione e non la natura; da qui il nome colligative (numero).



Il potenziale chimico ($\mu_{A(sol)}$) del solvente deve equilibrare μ_A in qualche altra fase (vapore, solido, solvente puro).

Diminuzione della pressione di vapore (Δp_v)

$$\mu_{A(sol)} = \mu_{A(sol)}^\bullet + RT \ln x_A = \mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A$$

$$\text{per il solvente puro } (x_A = 1): \mu_{A(sol)}^\bullet = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A^\bullet$$

sostituendo:

$$\mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A^\bullet + RT \ln x_A = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_A$$

$$\Rightarrow RT \ln p_A^\bullet + RT \ln x_A = RT \ln p_A$$

$$\Rightarrow \ln p_A^\bullet + \ln x_A = \ln p_A \quad \Rightarrow \ln (p_A / p_A^\bullet) = \ln x_A$$

$$\Rightarrow p_A = p_A^\bullet \cdot x_A \quad (\text{che non è altro che la legge di Raoult})$$

L'effetto è piuttosto piccolo.

ESERCIZIO: calcolare ΔP per una soluzione acquosa (ideale) $10^{-3} M$.

$$x_B = 10^{-3} / 55.56 = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x_A = 1 - 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$p_A = p_A^\bullet (1 - 1.8 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow (p_A - p_A^\bullet) = -1.8 \cdot 10^{-5} p_A^\bullet$$

C'è un abbassamento ($\Delta p < 0$), ma $1/100000$ della p di vapore del solvente puro è difficile da apprezzare.

Abbassamento della temperatura di fusione (ΔT_c)

$$\mu_{A(s)}^\bullet = \mu_{A(sol)}^\bullet - RT x_B \Rightarrow \mu_{A(s)}^\bullet - \mu_{A(sol)}^\bullet = -RT x_B$$

$$-\Delta G_f = -RT x_B \Rightarrow \Delta G_f / T = R x_B$$

$$\Rightarrow d(\Delta G_f / T) / dT = -\Delta H_f / T^2 = R \cdot dx_B / dT$$

$$\Rightarrow dT / dx_B = -RT^2 / \Delta H_f$$

$x_B \ll 1$, ΔT è piccolo e si integra ritenendo $T^2 = \text{cost.}$:

$$\Rightarrow \Delta T_c = -\frac{RT_f^{\bullet 2}}{\Delta H_f} x_B \quad [\text{spesso riportata come } \Delta T_c = k m]$$

Se x_B non è $\ll 1$: $\mu_{A(s)}^\bullet - \mu_{A(sol)}^\bullet = RT \ln x_A$

$$-d(\Delta G_f / T) / dT = R d \ln x_A / dT$$

$$\Delta H_f / T^2 = R d \ln x_A / dT \Rightarrow d \ln x_A = (\Delta H_f / RT^2) dT$$

integrando tra i limiti $1 \rightarrow x_A$ e $T_f^\bullet \rightarrow T_f$

$$\Rightarrow \ln x_A = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f^\bullet} \right)$$

Innalzamento della temperatur. di ebollizione (ΔT_{eb})

$$\mu_{A(g)}^\circ + RT \ln p_{A(1atm.)} = \mu_{A(g)}^\circ = \mu_{A(sol)}^\bullet - RT x_B$$

$$\Rightarrow \Delta G_{eb} = -RT x_B$$

rispetto alla fusione cambia solo il segno

$$\Rightarrow \Delta T_{eb} = \frac{RT_{eb}^2}{\Delta H_{eb}} x_B$$

NOTA : in soluzione acquosa, $\Delta T_{eb} < \Delta T_c$ (il denominatore aumenta più del numeratore)

ESERCIZIO 7 – 18. Calcolo di ΔT_c e ΔT_{eb} per una soluzione acquosa (ideale) $10^{-3} M$.

$$\Delta T_c = - (8,314 \times 273^2 / 5980) 1,8 \times 10^{-5} = -1,87 \times 10^{-3} K$$

$$\Delta T_{eb} = (8,314 \times 373^2 / 40670) 1,8 \times 10^{-5} = 0,5 \times 10^{-3} K$$

NOTA: spesso si usa la formula abbreviata $\Delta T_c = k \cdot m$, dove la concentrazione del soluto è espressa in molalità (m) e le unità della costante k sono $^{\circ}C m^{-1}$.

ESERCIZIO – Una certa quantità di sostanza abbassa il punto di congelamento di $1,280^{\circ}C$ in $100 g$ di benzene e di $1,395^{\circ}C$ in $100 g$ di acqua. La sostanza ha peso molecolare normale (non si dissocia) in benzene. In quanti ioni si dissocia in acqua? (Le cost. criosc. sono $5,12$ e $1,855^{\circ}C m^{-1}$, rispettivamente).

$$\Delta T = k m \text{ (benzene); } \Delta T' = k' m' \text{ (acqua)}$$

$$\Rightarrow m' / m = (\Delta T' / \Delta T) (k / k') = (1,395 / 1,280) (5,12 / 1,855) = 3,008$$

In acqua si dissocia quindi in 3 ioni.

ESERCIZIO – Una miscela anticongelante contiene il 10% in peso di glicole etilenico ($HOCH_2CH_2OH$, $PM = 62$). La costante crioscopica è $1,86^{\circ}C m^{-1}$. Calcolare la T di congelamento.

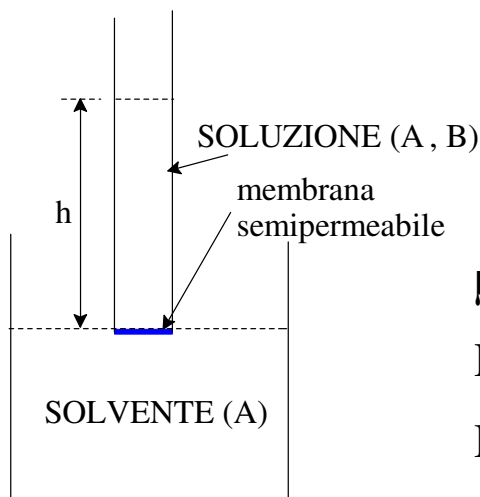
Ci sono quindi $10 g$ di glicole su 90 di acqua

$$\Rightarrow m = 10 (1000 / 90) / 62 = 1,79$$

$$\Delta T = 1,86 \times 1,79 = 3,3^{\circ}C.$$

PRESSIONE OSMOTICA

La membrana è permeabile al solvente A, ma non al soluto B. Il solvente A puro della vasca passa nella soluzione sovrastante fino al raggiungimento dell'equilibrio.



La superficie superiore della membrana è sottoposta ad una pressione addizionale (π) dovuta alla colonna di altezza h .

$$\begin{aligned}\mu_{A(\text{sol})}^{\bullet} &= \mu_{A(\text{sol})}^{\bullet} - RT x_B + \int_P^{P+\pi} \bar{V}_A dP \\ RT x_B &= \pi \bar{V}_A \Rightarrow RT (n_B/n) = \pi \bar{V}_A \\ RT n_B &= \pi \bar{V}_A n \Rightarrow \pi V = n_B RT \\ \Rightarrow \pi &= C_B R T\end{aligned}$$

NOTA : senza la correzione per l'effetto della P, il potenziale chimico del solvente puro sarebbe sempre più alto di quello della soluzione.

ESERCIZIO 7 – 19 . Calcolare la pressione osmotica di una soluzione acquosa $10^{-3} M$.

$\pi = 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 0.0244 \text{ atm}$
ovvero, la colonna di soluzione è alta 24 cm ($1 \text{ atm} \rightarrow \approx 10 \text{ m H}_2\text{O}$).

NOTA : come sempre, occorre fare attenzione alla consistenza delle unità di misura.

DIAGRAMMI DI FASE PER MISCELE BINARIE

Esaminiamo le conseguenze della legge di Raoult per una soluzione binaria con entrambi i componenti (1 e 2) volatili:

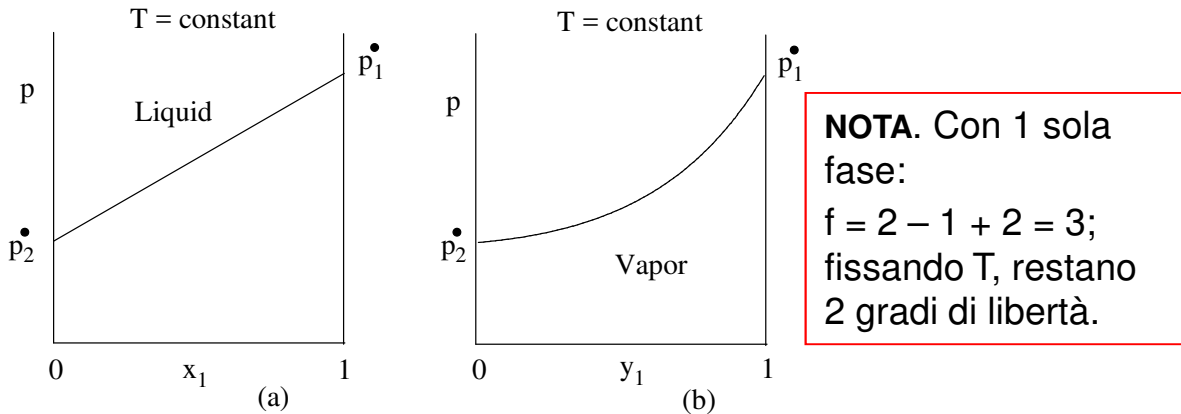


Figure 14-2 (C.) Vapor pressure as a function of composition.

$$p_1 = p_1^\bullet x_1 ; \quad p_2 = p_2^\bullet x_2 ; \quad P = p_2^\bullet + x_1 (p_1^\bullet - p_2^\bullet)$$

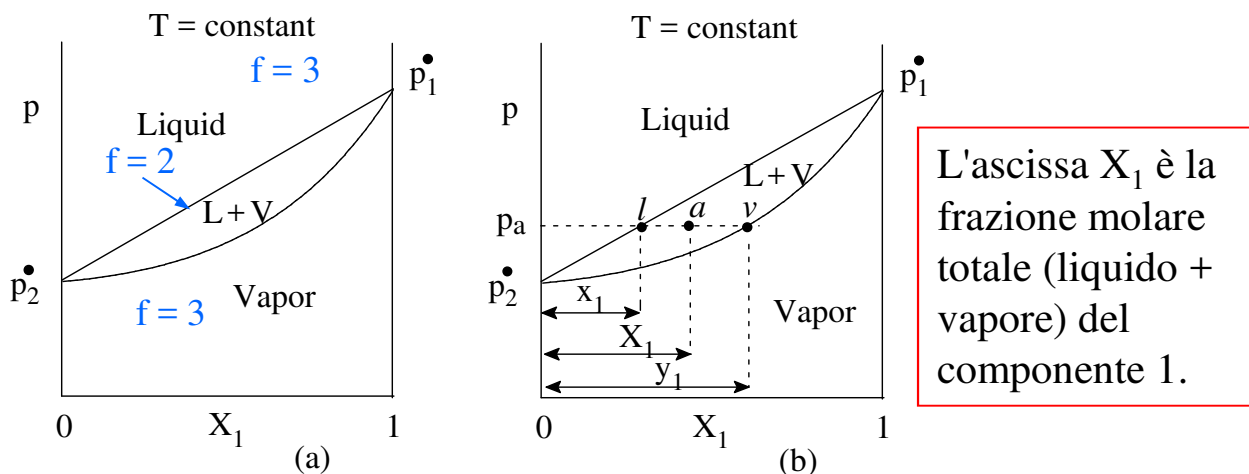
come rappresentato in Fig. (a), a $T = \text{cost.}$, la P totale del vapore in equilibrio con il liquido ($f=2$) varia linearmente con la composizione (x) del liquido stesso. A ciascun valore di x_1 corrisponde un valore della p di equilibrio. Se la P di vapore è più alta è stabile la fase liquida. La frazione molare (y) del vapore in equilibrio con il liquido è diversa da quella in fase liquida, ma ovviamente a ciascun valore di x_1 corrisponde un solo valore di y_1 :

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{x_1 p_1^\bullet}{p_2^\bullet + (p_1^\bullet - p_2^\bullet) x_1} \quad \Rightarrow \quad x_1 = \frac{y_1 p_2^\bullet}{p_1^\bullet - (p_1^\bullet - p_2^\bullet) y_1}$$

$$P = p_2^\bullet + \frac{y_1 p_2^\bullet (p_1^\bullet - p_2^\bullet)}{p_1^\bullet - y_1 (p_1^\bullet - p_2^\bullet)} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{p_1^\bullet p_2^\bullet}{p_1^\bullet - (p_1^\bullet - p_2^\bullet) y_1}$$

La Fig. 14-2 (b) rappresenta la P totale di vapore in equilibrio col liquido in funzione della frazione molare (y) del vapore. A pressioni inferiori è stabile la fase gas. Ciascuno dei 2 diagrammi è limitato.

Quando in ascissa c'è la variabile x_1 non può essere descritta la fase gas, mentre con y_1 non può essere descritta la fase liquida. I due diagrammi possono però essere riuniti in uno unico, come in Fig. 14-3 (a).



Se il punto che rappresenta il sistema è sopra la retta di Raoult, il sistema è tutto in fase liquida ($X_1 = x_1$); se è sotto alla curva del vapore, è tutto in fase gas ($X_1 = y_1$); se si trova all'interno della "lente", il sistema è in equilibrio tra L e V. Le composizioni del liquido (x_1) e del vapore (y_1) sono date dalle intersezioni della parallela alle ascisse che definisce la pressione con le curve del liquido e del vapore, rispettivamente. Spostando il punto a di Fig. 14-3 (b) in orizzontale non cambiano quindi le composizioni del liquido e del vapore (prop. intensive), ma solo le masse relative (prop. estensive). Più il punto a è vicino alla retta, maggiore è il numero di moli in fase L, e viceversa.

Si può dimostrare che : $\frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{av}}{\overline{al}}$ **regola della leva**

Dimostrazione della regola della leva

$$\begin{aligned}\overline{al} &= X_1 - x_1 = \frac{n_1}{n} - \frac{n_{1(L)}}{n_{(L)}}; & \overline{av} &= y_1 - X_1 = \frac{n_{1(V)}}{n_{(V)}} - \frac{n_1}{n} \\ n_{(L)} \cdot \overline{al} - n_{(V)} \cdot \overline{av} &= n_{(L)} \cdot \frac{n_1}{n} - n_{1(L)} - n_{1(V)} + n_{(V)} \cdot \frac{n_1}{n} = \\ &= \frac{n_1}{n} (n_{(L)} + n_{(V)}) - (n_{1(L)} + n_{1(V)}) = n_1 - n_1 = 0 \\ \Rightarrow \frac{n_L}{n_V} &= \frac{\overline{av}}{\overline{al}}\end{aligned}$$

Riduzione isoterma della pressione

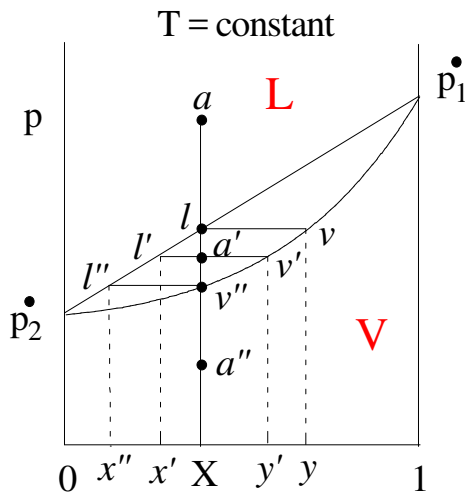


Figure 14 -4 (C.) Isothermal change in pressure.

Nel punto *a* il sistema è interamente liquido e rimane tale fino ad *l*. Qui compare la prima traccia di vapore, con composizione *y*. Questo vapore è molto più ricco del liquido nel componente 1 (il più volatile). Riducendo ancora la *P* (punto *a'*), sia il liquido che il vapore diventano più poveri nel componente 1, mentre va aumentando la massa del vapore a spese del liquido.

A pressione ancora minore il sistema è tutto in fase vapore (*v''*), tranne un'ultima traccia di liquido di composizione *x''*. A pressioni più basse (*a''*) c'è solo vapore, la cui composizione naturalmente è uguale a quella del liquido iniziale.

ESERCIZIO. A $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ la p^{\bullet} del toluene è 400 mm Hg e quella di *orto*-xilene è 150 mm Hg . Qual è la composizione di una miscela liquida che bolle a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ alla P di 0.5 atm ? Qual è la composizione del vapore in equilibrio? (Assumere che la miscela sia ideale).

Nel **liquido** (Raoult):

$$0.5\text{ atm} \times 760\text{ torr/atm} = 380\text{ torr} = [150 + (400 - 150) x_{\text{tol}}] \text{ torr} \rightarrow x_{\text{tol}} = 0.92 ; x_{\text{xil}} = 0.08$$

Nel **vapore**: $p_i = p_i^{\bullet} x_i$; $y_i = p_i / p_{\text{TOT}}$

$$p_{\text{tol}} = 400 \times 0.92 = 368\text{ torr} \rightarrow y_{\text{tol}} = 368 / 380 = 0.968$$

$$p_{\text{xil}} = 150 \times 0.08 = 12\text{ torr} \rightarrow y_{\text{xil}} = 12 / 380 = 0.032$$

Confronta le frazioni molari nelle due fasi e commenta.

ESERCIZIO. Qual'è la composizione di una miscela liquida benzene/toluene che alla pressione di 1 atm bolle a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e quale la composizione del vapore in equilibrio ?

Dati: a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$: $p_{\text{Ben}}^{\bullet} = 1344\text{ mm Hg}$, $p_{\text{Tol}}^{\bullet} = 559\text{ mm Hg}$

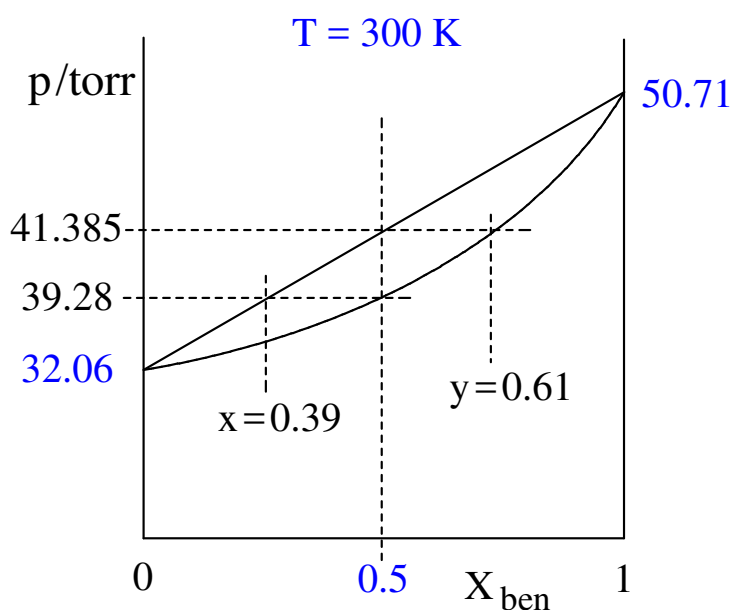
$$P (\text{mm Hg}) = 760 = 559 + (1344 - 559) x_{\text{Ben}} \Rightarrow x_{\text{Ben}} = 0.256$$

$$p_{\text{Ben}} = 1344 \times 0.256 = 344\text{ mm Hg}; p_{\text{Tol}} = 559 \times 0.744 = 416\text{ mm Hg}$$

$$y_{\text{Ben}} = 344 / 760 = 0.453; y_{\text{Tol}} = 416 / 760 = 0.547$$

ESERCIZIO. Una miscela è costituita da una mole di toluene e una mole di benzene, a $T = 300\text{ K}$ ($p^{\bullet}_{\text{Ben}} = 50.71\text{ torr}$; $p^{\bullet}_{\text{Tol}} = 32.06\text{ torr}$)

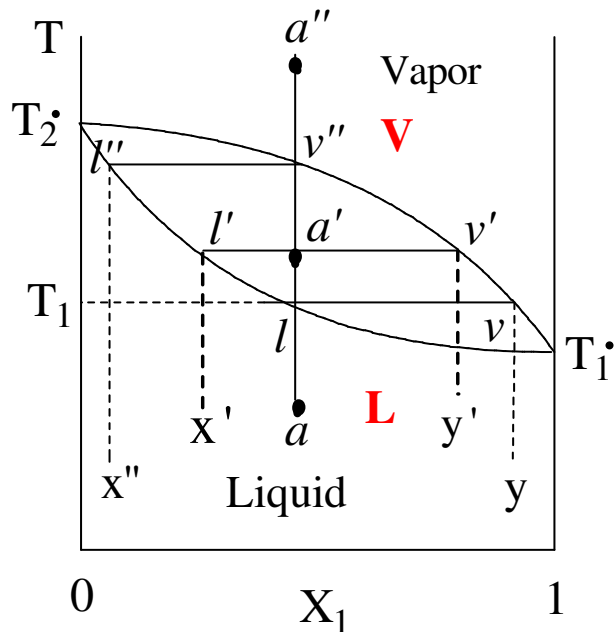
- A quale pressione si forma la prima traccia di vapore?
- Qual è la composizione di questa prima traccia?
- A quale pressione si ha l'ultima traccia di liquido?
- Qual è la composizione dell'ultima traccia di liquido?



- $p_{\text{Ben}} = 50.71 \times 0.5 = 25.355\text{ torr}$;
 $p_{\text{Tol}} = 32.06 \times 0.5 = 16.03\text{ torr}$
 $P_{\text{TOT}} = p_{\text{Ben}} + p_{\text{Tol}} = 25.355 + 16.03 = 41.385\text{ torr}$
- $y_{\text{Ben}} = 25.355/41.385 = 0.61$; $y_{\text{Tol}} = 16.03/41.385 = 0.39$
- Con $y_{\text{Ben}} = 0.5$, dalla $P = \frac{p_1^{\bullet} p_2^{\bullet}}{p_1^{\bullet} - (p_1^{\bullet} - p_2^{\bullet}) y_1}$
 si ottiene $P = 39.28\text{ torr}$
- La composizione del liquido è tale che :
 $39.28 = 32.06 + x_{\text{Ben}} (50.71 - 32.06) \Rightarrow x_{\text{Ben}} = 0.387$

DIAGRAMMI T/COMPOSIZIONE, a $P = \text{cost.}$

$P = \text{cost.}$



Ai fini pratici, è spesso più utile un diagramma $T_{\text{eb}}/\text{composizione}$, a $P = \text{cost.}$ Nelle equazioni precedenti [$p_{\text{TOT}} = f(x)$ e $p_{\text{TOT}} = f(y)$], le p_1^* e p_2^* sono funzione di T (Clausius-Clapeyron). Fissata la p_{TOT} , si possono trovare le relazioni tra T_{eb} e x o tra T_{eb} e y .

Fig. 14 - 5 . Isobaric change in temperature.

Il diagramma può anche essere costruito sperimentalmente. Nel punto a il sistema è liquido. Aumentando la T si arriva ad l . Qui compare la prima traccia di vapore, di composizione y .

In presenza di 2 fasi, resta un grado di libertà. A differenza dei componenti puri, **la miscela ha un intervallo di T di ebollizione**, lungo il quale variano la composizione del liquido e del vapore in equilibrio.

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

P = cost.

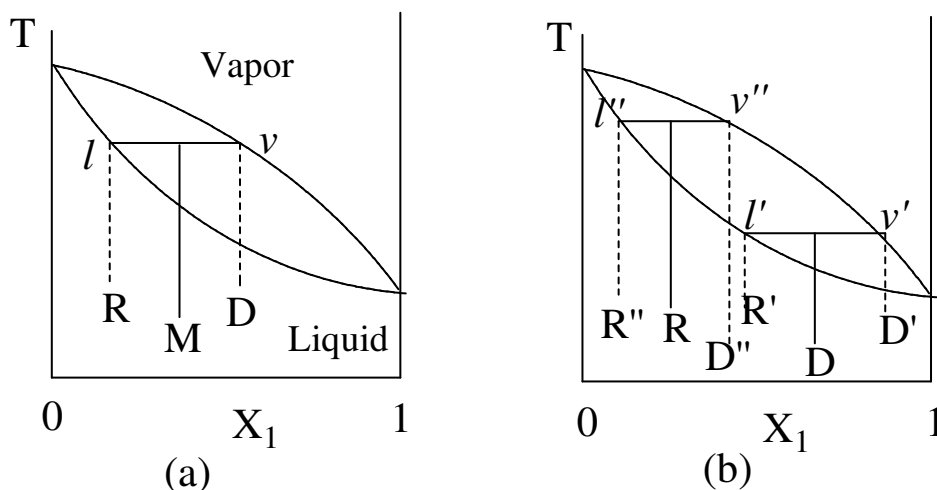


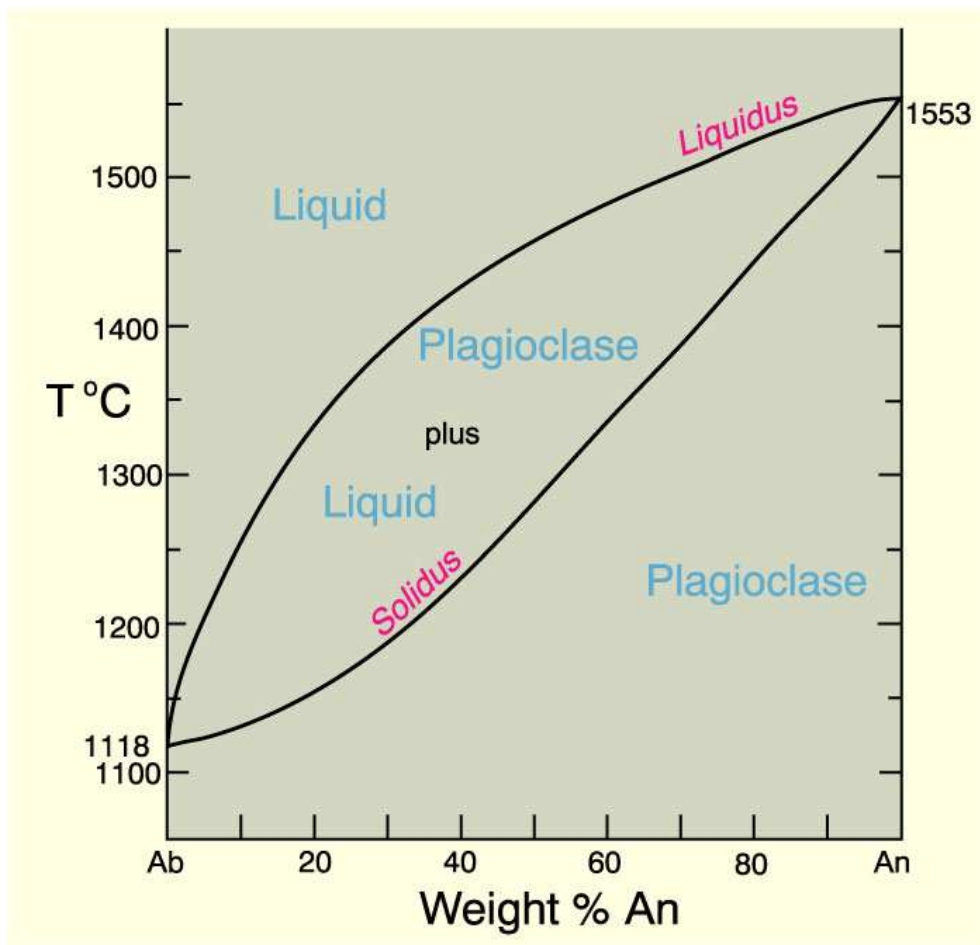
Fig. 14 - 6 (C.) Distillation

Se il vapore formato viene rimosso dal sistema e condensato, si ottengono un distillato (D) e un residuo (R), rispettivamente, più ricco e più povero nel componente più volatile rispetto al liquido di partenza. Entrambi possono essere poi portati ad una T alla quale L e V sono in equilibrio, come in Fig. 14-6 (b). Il processo può essere ripetuto in continuo in una **colonna di frazionamento**, dove la temperatura diminuisce dal basso verso l'alto e si instaurano infiniti equilibri a diverse T . Se il diagramma di fase è a "lente" (miscela ideale o con deviazioni non eccessive), è possibile la separazione dei due componenti puri (uno nel residuo, l'altro nel distillato).

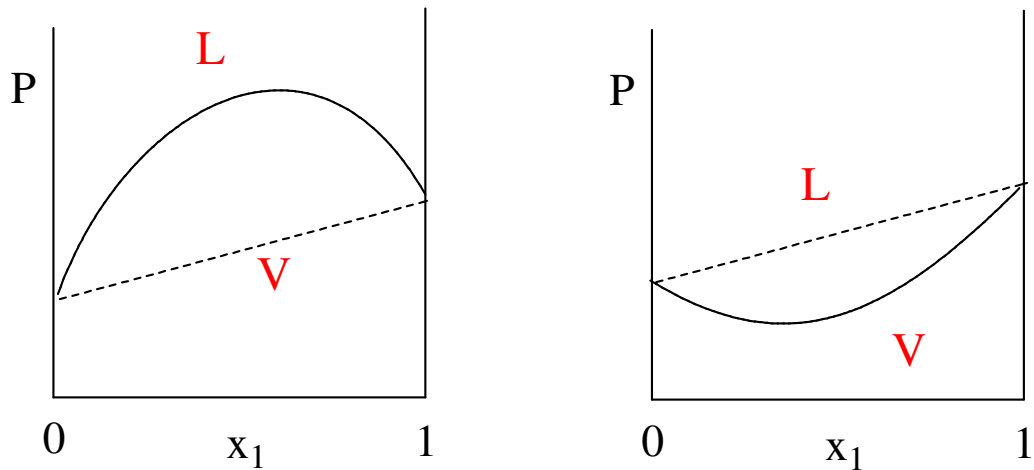
Equilibri **SOLIDO/LIQUIDO** con formazione di **SOLUZIONE SOLIDA**

Nel caso più frequente di equilibrio solido/liquido tra solidi puri e soluzione liquida (come per l'abbassamento crioscopico), si ha un diagramma detto “eutettico” (come descritto più avanti).

Se invece i due componenti formano una **SOLUZIONE anche allo STATO SOLIDO**, allora si ha un diagramma di fase a **lente** del tutto simile a quello L/V. È il caso dei ***plagioclasti***, come Albite (**Ab** = $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e Anortite (**An** = $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)



T = cost.



Tornando all'equilibrio liquido/vapore, piccole deviazioni dalla idealità (Raoult) causano qualche deformazione della lente, ma è ancora possibile separare i 2 componenti per distillazione frazionata.

Invece, se le deviazioni dalla idealità sono tanto grandi da determinare un massimo o un minimo della P_{TOT} all'aumentare di x , allora la situazione cambia drasticamente: si ha una **MISCELA AZEOTROPICA**.

MISCELE AZEOTROPICHE

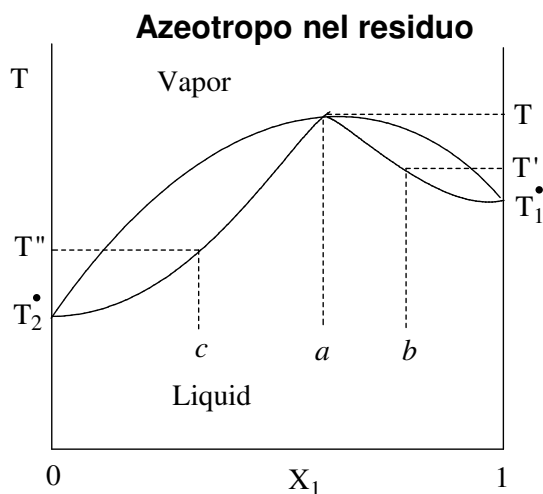


Fig. 14 - 9 (C.) T-X diagram with maximum boiling point.

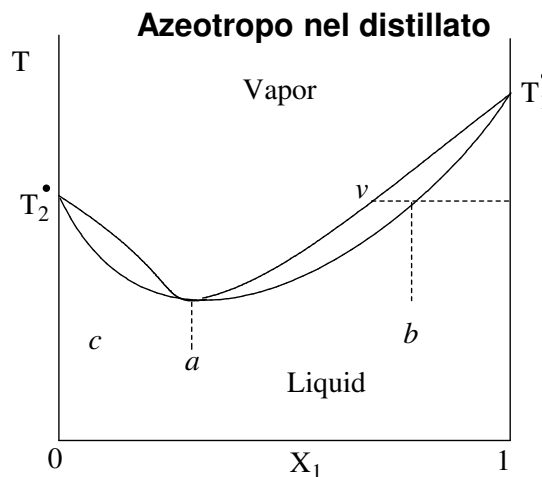


Fig. 14 - 10 (C.) T-X diagram with minimum boiling point.

Alla composizione azeotropica le due curve sono tangenti. La miscela di composizione a bolle ad un'unica T ed il vapore ha la stessa composizione del liquido, come accade per un componente puro. Nel diagramma a massimo (la P di vapore ha un minimo), riscaldando la miscela di composizione b alla temperatura T' compare un vapore più ricco nel componente 1, meno volatile del componente 2 (ma più volatile della miscela azeotropica). Per distillazione frazionata si otterrà la miscela azeotropica (più alto-bollente) nel residuo e l'eccesso di componente 1 nel distillato. Non è possibile nessuna ulteriore separazione. Partendo da c si avrà l'eccesso del componente 2 nel distillato. Nel diagramma a minimo si otterrà la miscela azeotropica (più basso-bollente) nel distillato ed il componente in eccesso nel residuo.

NOTA - Il diagramma azeotropico non è altro che la somma di due normali diagrammi a lente singola, dove uno dei due componenti è la miscela azeotropica anziché una sostanza pura.

Minimum boiling azeotropes (1 atm).

Azeotrope

A	b.p., °C	B	b.p., °C	Wt % A	b.p., °C
H ₂ O	100	C ₂ H ₅ OH	78.3	4.0	78.174
H ₂ O	100	CH ₃ COC ₂ H ₅	79.6	11.3	73.41
CCl ₄	76.65	CH ₃ OH	64.7	79.44	55.7
CS ₂	46.25	CH ₃ COCH ₃	56.15	67	39.25
CHCl ₃	61.2	CH ₃ OH	64.7	87.4	53.43

Maximum boiling azeotropes (1 atm).

Azeotrope

A	b.p., °C	B	b.p., °C	Wt % A	b.p., °C
H ₂ O	100	HCl	-80	20.222	108.584
H ₂ O	100	HNO ₃	86	68	120.5
CHCl ₃	61.2	CH ₃ COCH ₃	56.10	78.5	64.43
C ₆ H ₅ OH	182.2	C ₆ H ₅ NH ₂	185.35	42	186.2

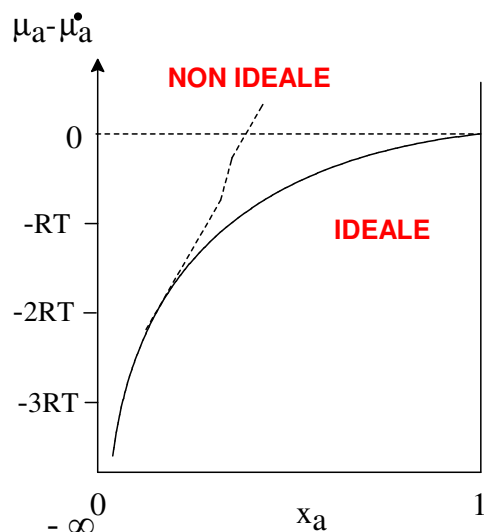
Dependence of azeotropic T and composition on P.

H₂O/HCl

P, mm Hg	Wt % HCl	b.p., °C
500	20.916	97.578
700	20.360	106.424
760	20.222	108.548
800	20.155	110.007

EQUILIBRI TRA FASI CONDENSATE

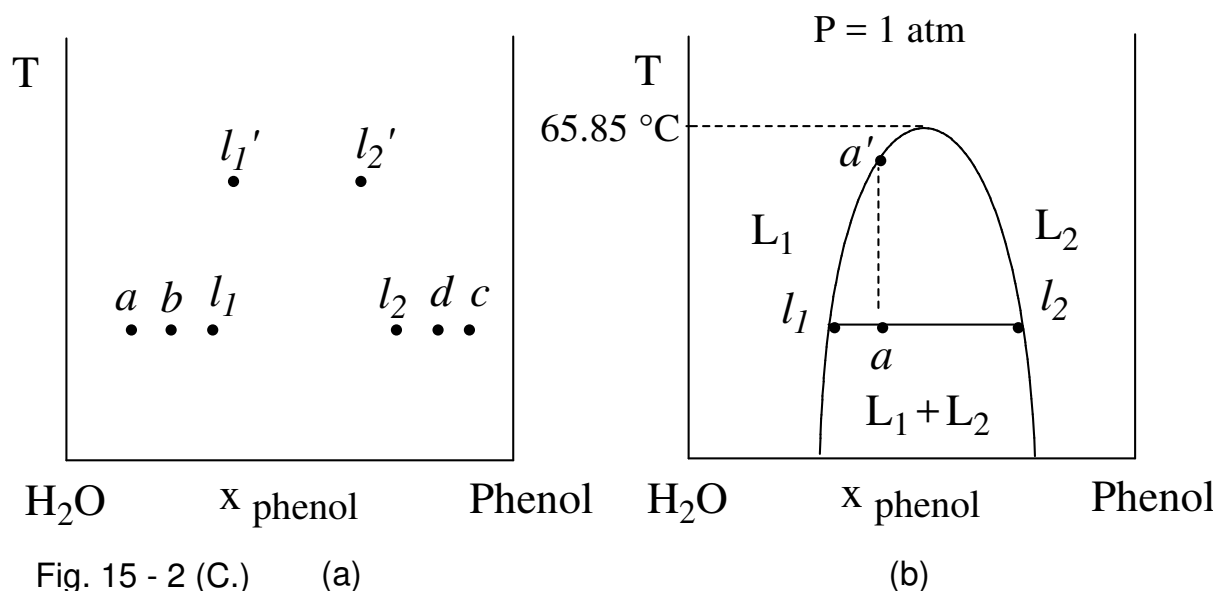
EQUILIBRI LIQUIDO-LIQUIDO



Se la soluzione è ideale un liquido (a) continuerà a sciogliersi in un altro senza limiti, perché il suo potenziale chimico ($\mu_a = \mu_a^\bullet + RT \ln x_a$, linea continua) in soluzione è sempre minore di quello (μ_a^\bullet) di a puro.

Se invece vi sono interazioni repulsive, all'aumentare della concentrazione andrà aumentando l'energia potenziale. In questo caso, il potenziale chimico (linea tratteggiata) aumenterà quindi più velocemente, fino ad eguagliare μ_a^\bullet ad una certa concentrazione. A quel punto, un'ulteriore aggiunta comporta la comparsa di una fase liquida separata, costituita dal liquido a puro. Lo stesso vale per il secondo componente (b), per cui in realtà le due fasi che si separano sono entrambe soluzioni, una più concentrata in a , l'altra in b .

È il caso dei **liquidi parzialmente miscibili**, come acqua e fenolo a pressione atmosferica. La solubilità di uno nell'altro varia in funzione della temperatura.



Aggiungendo fenolo all'acqua ad una certa T , inizialmente si scioglie tutto (punti a e b in Fig. 15-2, a), fino a quando dalla soluzione di composizione l_1 (satura in fenolo) si separa una seconda fase liquida con composizione l_2 (satura in acqua). Lo stesso accade se si parte dal fenolo aggiungendo acqua. Il punto a (Fig. 15-2, b) rappresenta un sistema costituito dalle fasi separate L_1 e L_2 in proporzioni date dalla regola della leva. A sinistra e a destra di a cambiano le masse relative di L_1 e L_2 , ma le composizioni (l_1 ed l_2) restano uguali.

Se si ripete il tutto a T più alta succede qualcosa di analogo, ma le composizioni (l_1' e l_2') delle due fasi L_1 e L_2 sono diverse (la solubilità di uno nell'altro aumenta), fino alla temperatura del consoluto, alla quale la solubilità diviene totale.

Se dal punto a si aumenta la T (c'è ancora un grado di libertà a disposizione) diminuisce la massa relativa di L_2 , fino a quando rimane solo la fase L_1 .

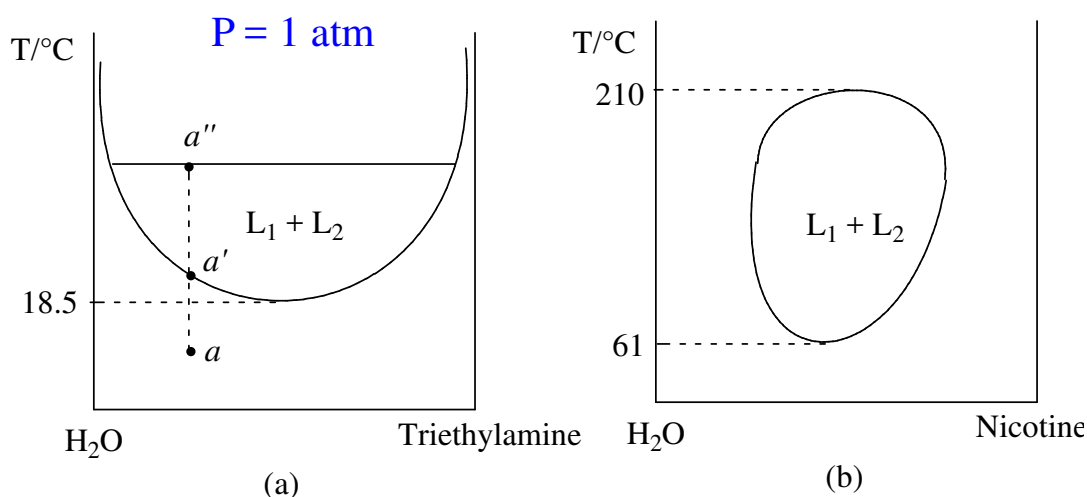
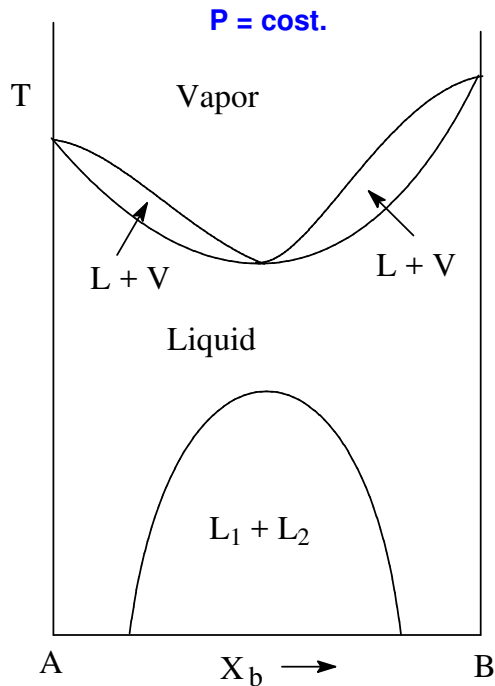


Fig. 15 - 3 (C.) (a) Lower and (b) upper and lower consolute temperature.

A seconda della natura e complessità delle interazioni tra i due componenti, si verificano anche casi (acqua/trietilammina) di miscibilità parziale con temperatura minima di consoluto o di solubilità parziale in un intervallo di temperature (acqua / nicotina). In ogni caso, i diagrammi si interpretano nel solito modo.

DISTILLAZIONE DI LIQUIDI PARZIALMENTE MISCIBILI



La miscibilità solo parziale con T alta di consolute indica presenza di interazioni repulsive. A T più alte, spesso l'equilibrio liquido / vapore è di tipo azeotropico con minimo. Ricordando che $(d\mu)_T = \bar{V} dP$ e che il V molare del liquido è molto minore di quello del vapore, un abbassamento della P modifica il diagramma così: la curva di equilibrio L₁/L₂ cambia poco, mentre le T_{eb} (e tutto il diagramma L/V) si spostano sensibilmente verso il basso.

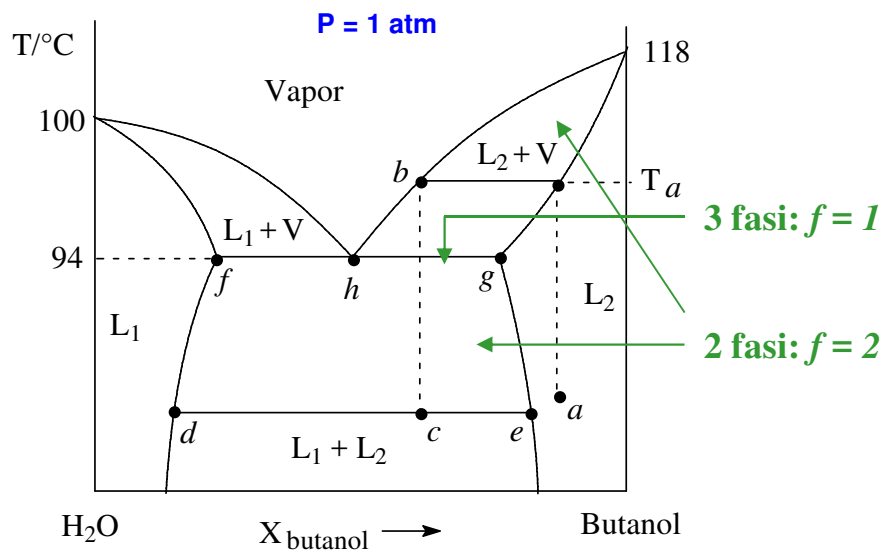


Fig. 15 - 4 (C.)

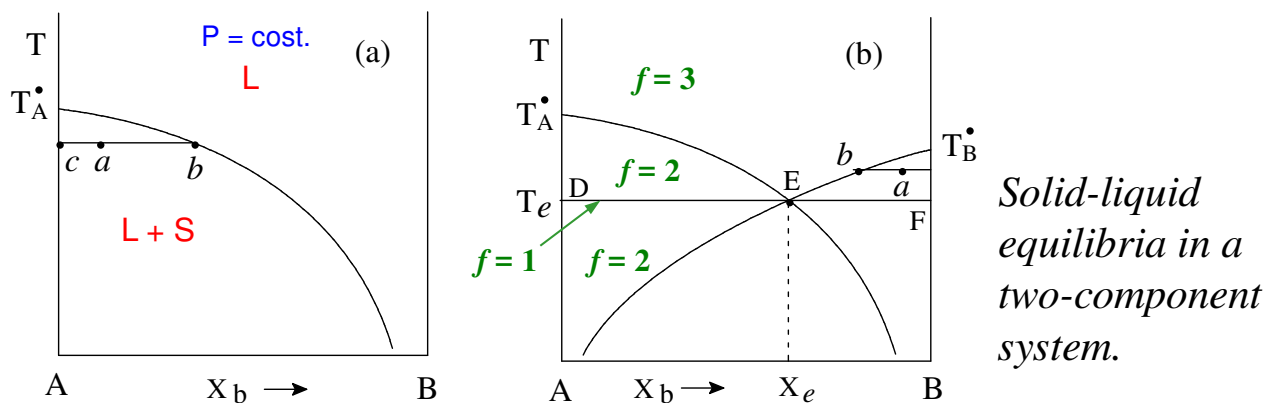
E' il caso di H_2O /butanolo a P atmosferica, dove i diagrammi L/V e L/L si intersecano. Nonostante la apparente complicazione, il diagramma si interpreta come al solito. Se si parte dal sistema a (tutto nella fase liquida L_2) e si fornisce calore, a T_a si forma una prima traccia di vapore di composizione b . Si può raffreddare il vapore b fino al punto c , ovvero, un sistema composto da 2 fasi liquide separate di composizione e e d . Riscaldando (c'è 1 grado di libertà disponibile), le composizioni variano lungo $d-f$ ed $e-g$. Raggiunta la T di 94°C le fasi liquide hanno composizione g e f . Qui compare la prima traccia di una terza fase, il vapore di composizione h . Adesso il sistema è invariante (nessun grado di libertà, oltre la P già fissata). Fornendo calore la T non può aumentare. L'effetto è quello di aumentare la massa del vapore h , a spese del liquido. Poiché il vapore h è più ricco in H_2O rispetto alla composizione globale c , evapora di preferenza la fase liquida L_1 , fino a scomparire. Adesso la T può di nuovo aumentare (contemporaneamente variano le composizioni e le masse relative di L_2 e del vapore) fino a raggiungere b , dove il sistema è essenzialmente tutto in fase vapore.

EQUILIBRIO SOLIDO - LIQUIDO

DIAGRAMMA EUTETTICO (dal greco: basso-fondente)

Se una soluzione liquida A-B viene raffreddata, ad una certa $T (< T_{\text{fus}}^{\bullet})$ compare una prima traccia di solido. Per una soluzione ideale, vale (vedi ΔT crioscopico) la relazione

$$\ln x_A = - \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f^{\bullet}} \right)$$

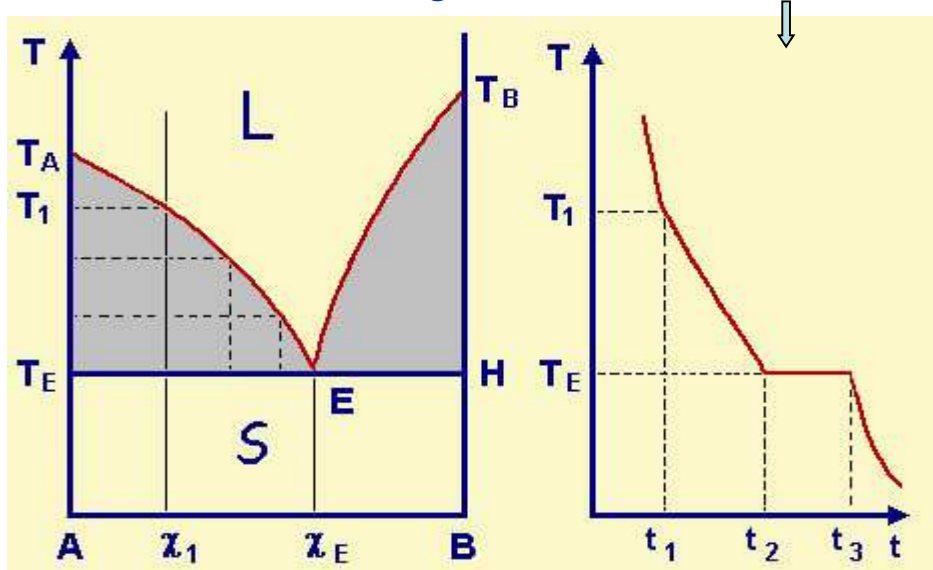


I punti sopra la curva in Figura (a) rappresentano sistemi liquidi, quelli sotto la curva sistemi in cui il solido A coesiste in equilibrio con la soluzione. Il punto a rappresenta una soluzione di composizione b in equilibrio con il solido di composizione c (cioè, puro). Il rapporto tra le moli di S e L è dato dalla regola della leva. La soluzione b è satura in A. Se viene aggiunto A, questo precipita come solido.

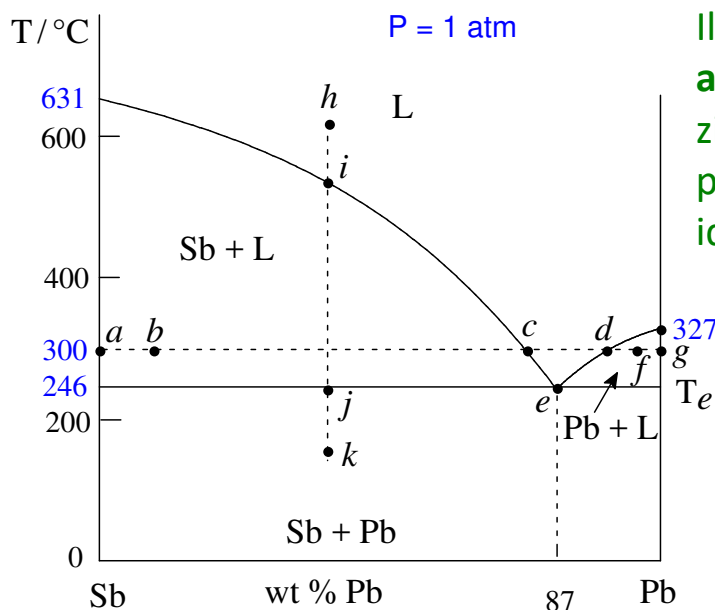
Questa situazione non rappresenta l'intero campo delle composizioni perché, ovviamente, c'è un'analogia curva per B, vedi Figura (b). Le due curve si intersecano in E, a temperatura (T_e) e composizione (x_e) **eutettica**. In E la soluzione è quindi satura sia in A che in B.

Ciascun punto sulla linea D–F rappresenta un sistema dove coesistono 2 fasi solide e 1 liquida (di comp. x_e). Qui $f = 1$ (P già fissata). La sottrazione di calore non fa diminuire T, ma aumenta la massa delle fasi solide a spese del liquido. Quando tutto il liquido è scomparso la T può diminuire. Occorre notare che la composizione dei due solidi non è variabile (sono entrambi puri, $x = 1$): possono cambiare solo le masse relative (proprietà estensive).

Diagramma di raffreddamento



La sottrazione di calore causa una diminuzione di temperatura. Da T_1 a T_E il raffreddamento è attenuato dalla formazione di A solido (che rilascia calore). A T_E solidifica anche B, il sistema è invariante e la temperatura non cambia fino a quando è presente la fase liquida, scomparsa la quale si raffreddano i 2 solidi puri.



Il diagramma sperimentale **antimonio-piombo** è essenzialmente uguale a quello previsto per un sistema ideale.

$$\text{Sb} : \Delta H_f = 19.87 \text{ kJ/mol}$$

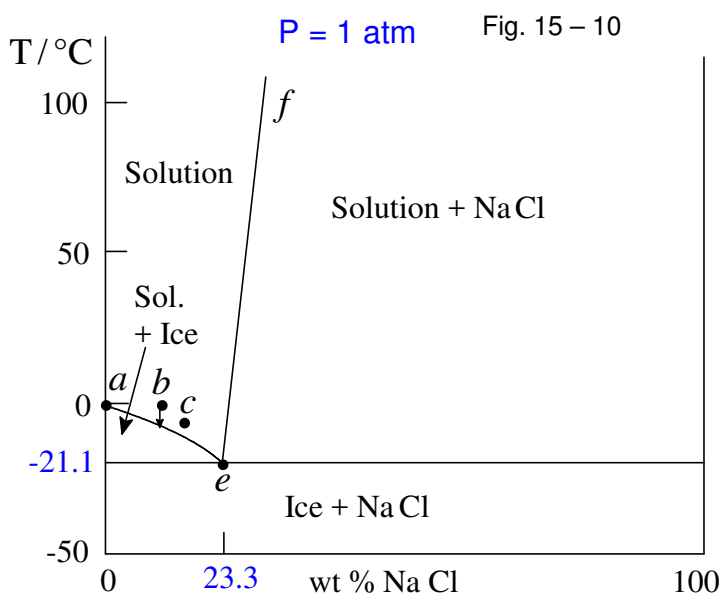
$$\text{Pb} : \Delta H_f = 4.77 \text{ kJ/mol}$$

Fig. 15 - 7 (C.) The antimony-lead system.

Isoterma $T=300^\circ\text{C}$ - Da a a b il Pb aggiunto scioglie parte di Sb (la soluz. ha composizione c); continuando ad aggiungere Pb la massa del L aumenta; in c scompare Sb solido; in d la soluz. è divenuta satura in Pb; ulteriore Pb aggiunto (f) precipita come solido. Se si raggiunge f partendo da g (Pb solido), tutto Sb aggiunto fonde (330°C sotto la sua T_f) sciogliendo il Pb necessario per dare la soluz. d .

Raffreddamento a composizione cost. - In h il sistema è liquido; in i comincia a cristallizzare Sb; lungo $i-j$ aumenta Sb solido, mentre la soluz. si arricchisce in Pb; in j la soluz. ha composizione eutettica e : inizia a cristallizzare Pb ed il sistema diventa invariante. Sottraendo calore solidifica la soluzione di composizione e a $T=\text{cost.}$ Quando restano solo i due solidi, la T può diminuire lungo $j-k$.

La miscela solida eutettica fonde alla T costante di 246°C (come un solido puro). Miscele di composizione diversa fondono in un intervallo di temperature.



Molti sistemi binari (ideali e non) hanno un diagramma di fase del semplice tipo eutettico, come per $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. L'invarianza del sistema alla T_e viene spesso sfruttata in laboratorio per **mantenere T costante**.

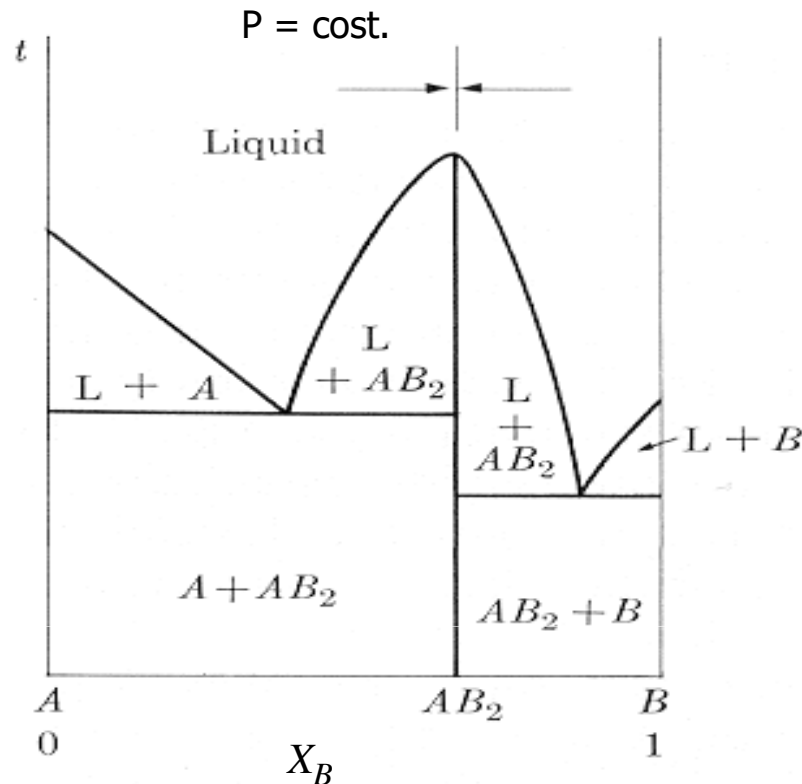
Supponiamo di aggiungere un po' di NaCl a ghiaccio a 0°C in un sistema **adiabatico**. A questa composizione (b) il ghiaccio fonde a $T < 0^\circ\text{C}$ e la sottrazione del calore di fusione abbassa la T del sistema. Continuando ad aggiungere NaCl si raggiunge la T_e , dove coesistono soluz. acquosa satura, ghiaccio e NaCl solido. La T rimane costante fino a quando il calore che entra nel sistema dall'esterno non fonde tutto il ghiaccio.

Quando le strade sono ghiacciate (a T esterna costante, ad es. -5°C), se si butta sale a sufficienza (come nel punto c) diventa stabile la fase liquida.

Sale	$T_{\text{eutett.}}$	% peso
NaCl	-21.1	23.3
NaBr	-28.0	40.3
Na_2SO_4	-1.1	3.84
KCl	-10.7	19.7
NH_4Cl	-15.4	19.7

EQUILIBRIO SOLIDO - LIQUIDO

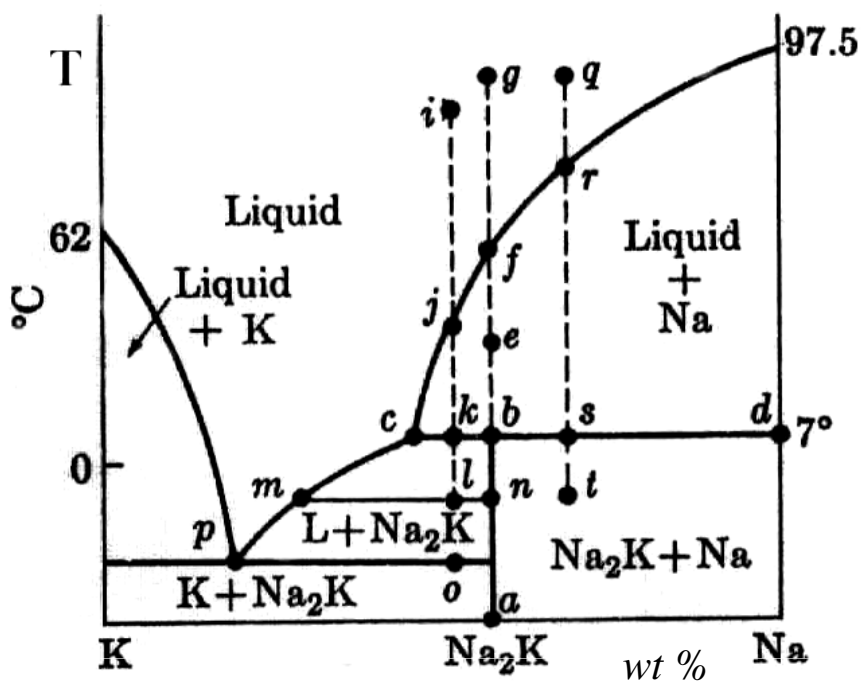
Diagramma eutettico con FORMAZIONE DI COMPOSTO



Se due sostanze reagiscono per dare un composto, il diagramma appare come la somma di due semplici diagrammi eutettici. E' il caso di leghe come Al/Mg, Au/Sn, Zn/Mg.

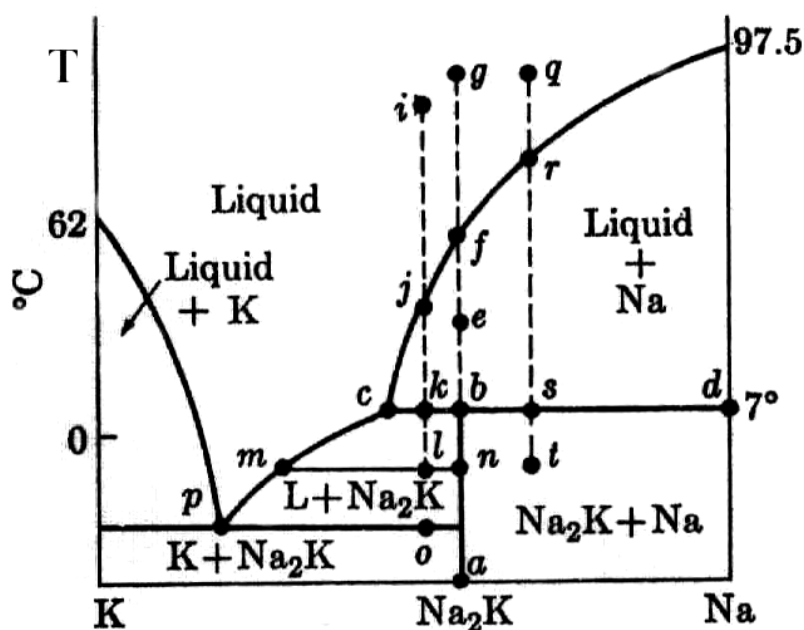
Il punto di fusione del composto è quasi sempre un massimo della curva. Si possono formare anche più composti (tipicamente per i sali idrati, come per il sistema $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$). In questo caso il diagramma presenta altrettanti massimi, è più complesso, ma funziona con gli stessi criteri.

Diagrammi S / L con **FUSIONE INCONGRUENTE, o PUNTO PERITETTICO**



Se il punto di fusione del composto è più basso di quello di uno dei 2 componenti, il diagramma può diventare come quello della lega K-Na, mostrato in Figura.

La curva di solubilità del sodio non scende abbastanza rapidamente da rimanere alla destra del composto Na₂K e interseca l'altra curva di solubilità nel punto *c* (**peritettico**). Se si parte dal composto solido puro (punto *a*) e si aumenta la temperatura, in *b* si forma un liquido di composizione *c*, più ricco in K rispetto alla composizione originale. Resta quindi una certa quantità di Na solido. Fondendo si ha quindi la reazione : **Na₂K → Na(s) + liquido *c***. Poiché la composizione del liquido fuso è diversa da quella del composto, la fusione si dice **incongruente**. Nel punto *b* coesistono 3 fasi (Na₂K(s), Na(s) e L di composizione *c*); il sistema è invariante (essendo fissata la *P*).



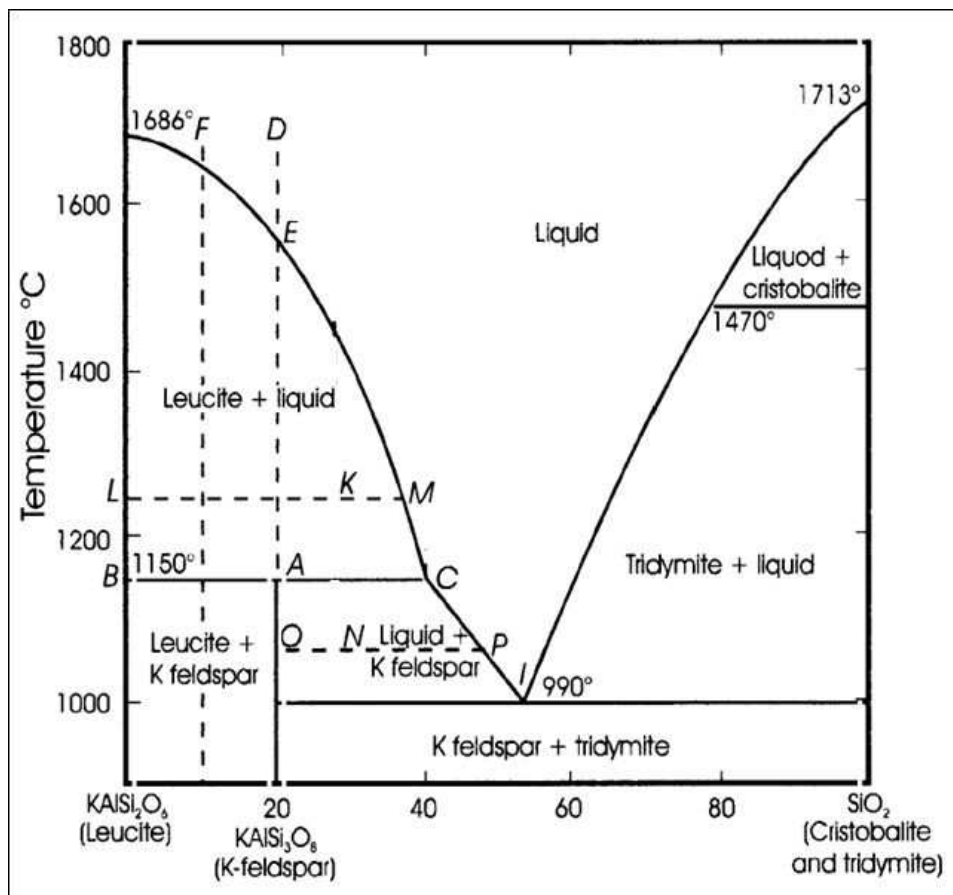
Il calore fornito non può aumentare la T fino a quando Na_2K non è completamente fuso. Poi la T aumenta, in presenza di $\text{Na}(s)$ e un liquido, fino a quando in f scompare il solido.

Raffreddando il liquido i , in j compare il primo $\text{Na}(s)$, che aumenta mentre la composizione del liquido si sposta lungo j - c . Nel punto k inizia la formazione di Na_2K secondo:
 $\text{Na}(s) + \text{liquido } c \rightarrow \text{Na}_2\text{K}(s)$.

Poiché nella composizione iniziale i Na è in difetto per una conversione totale in Na_2K , esaurito $\text{Na}(s)$ restano $\text{Na}_2\text{K}(s)$ ed un liquido, la cui composizione si muove lungo c - m .

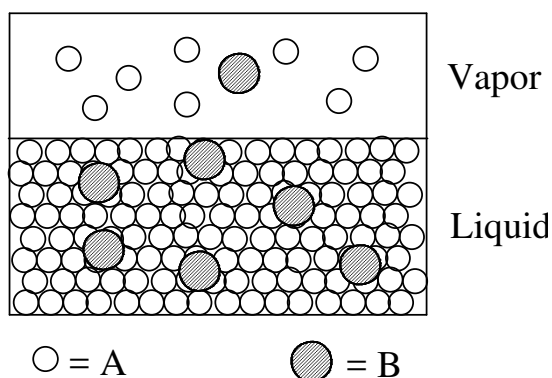
Nel punto o inizia a cristallizzare $\text{K}(s)$, il L ha composizione eutettica p ed il sistema è invariante, fino a quando il liquido L scompare lasciando una miscela di $\text{K}(s)$ e $\text{Na}_2\text{K}(s)$. Raffreddando dal punto q , arrivati in s si forma $\text{Na}_2\text{K}(s)$. In questo caso, il $\text{Na}(s)$ è in eccesso. Si consuma tutto il liquido, resta una miscela di $\text{Na}(s)$ e $\text{Na}_2\text{K}(s)$, e la T può scendere.

LEUCITE e CRISTOBALITE
danno un diagramma peritettico



SOLUZIONI E GAS REALI

MODELLO DI HENRY. Il modello fisico di soluzione ideale (*Raoult*) è spesso molto lontano dalla realtà. Basta pensare alle forti interazioni tra molecole d'acqua (legami a idrogeno): difficilmente le interazioni soluto-acqua o soluto-soluto sono uguali a quelle acqua-acqua.



Un importante punto di partenza per descrivere le soluzioni reali è il modello di **Henry**, dove soluto e solvente sono diversi, ma il soluto è **tanto diluito da essere circondato solo dal solvente** (non interagisce con se stesso).

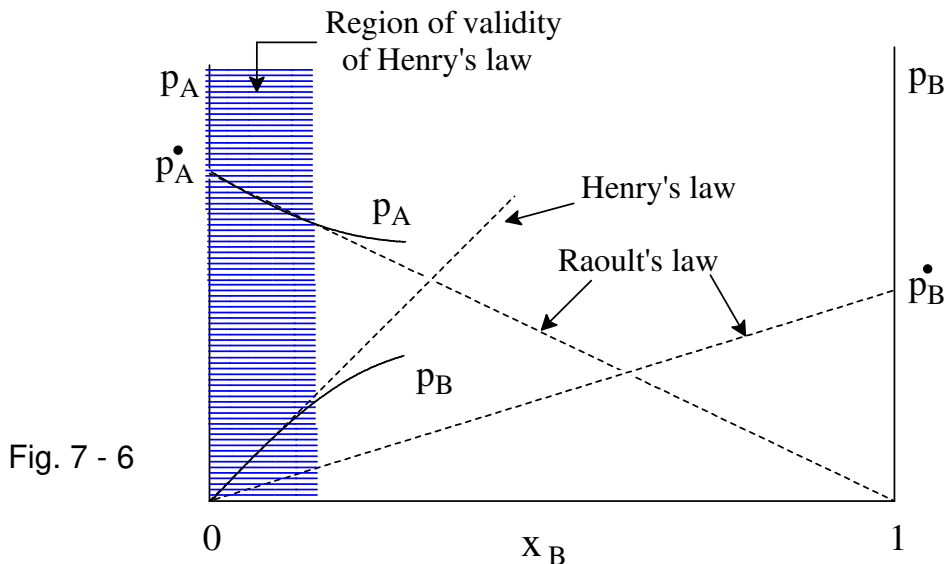
Ciò comporta che ΔE_{SOL} e $\Delta H_{\text{SOL}} \neq 0$, ma ΔE_{DIL} e $\Delta H_{\text{DIL}} = 0$;

$$\Delta S_{\text{DIL}} = - \sum n_i R \ln (x_i'/x_i) ; \Delta G_{\text{DIL}} = \sum n_i RT \ln (x_i'/x_i) ,$$

ovvero, il mescolamento tra A e B per dare una soluzione di *Henry* non segue un comportamento ideale, ma la ulteriore diluizione di B (da x a x') sì.

La velocità di fuga del soluto dalla soluzione è $\propto x_B$, la velocità di cattura è $\propto p_B \Rightarrow p_B \propto x_B$. A differenza che nel modello di Raoult, **la costante di proporzionalità non può essere p_B^\bullet** (come a $x_B = 1$) perché le velocità di fuga e cattura nel soluto B puro (dove interagisce con se stesso) sono diverse da quelle nella soluzione diluita di Henry, dove B interagisce solo con A.

POTENZIALE CHIMICO DI UNA SOLUZIONE DI HENRY



- Per il soluto $p_B = k x_B$, dove la cost. k viene determinata sperimentalmente e dipende dalle interazioni tra A e B.
- Per il solvente (quasi puro) vale la Raoult : $p_A = p_A^* x_A$
Come in una soluzione ideale, il potenziale chimico di B varia con $RT \ln x_B$ (o $RT \ln c_B$). C'è però una differenza concettuale: lo **stato standard di riferimento è ipotetico** perché a $x_B=1$ (o $c_B=1$ M) la soluzione non rientra nel modello di *Henry*.

$$\mu_B(\text{sol}) = \mu_B(\text{g}) = \mu_B^\circ(\text{g}) + RT \ln p_B =$$

$$\mu_B^\circ(\text{g}) + RT \ln k + RT \ln x_B \quad (\text{poiché } p_B = k x_B)$$

$$\Rightarrow \quad \mu_B(\text{sol}) = \mu_B^\circ(\text{sol}) + RT \ln x_B$$

$$[\text{con } \mu_B^\circ(\text{sol}) = \mu_B^\circ(\text{g}) + RT \ln k]$$

Il modello di *Henry* è importante perché per risolvere il problema della definizione del **potenziale chimico** all'aumentare della concentrazione in una **soluzione reale** è necessario riferirsi ad un **caso limite** (in questo caso $c_B \rightarrow 0$; $x_A \rightarrow 1$) in cui il comportamento è ideale, ovvero, è nota la relazione tra μ e concentrazione. Senza una corretta definizione del potenziale chimico, non si può definire la costante di equilibrio.

Equazione di Gibbs-Duhem

Per un sistema a 2 componenti in 1 fase ci sono 3 gradi di libertà. Fissate P e T , se si sceglie μ_A come terza variabile indipendente, allora μ_B non può essere una variabile indipendente (indifferentemente per soluzioni ideali o reali).

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

$$\rightarrow dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B \quad (Eq. 1)$$

$$\text{ma anche } dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\rightarrow (dG)_{T,P} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Confrontando con la *Eq.1* :

$$(n_A d\mu_A + n_B d\mu_B)_{T,P} = 0 \quad [\text{in generale: } (\sum_i n_i d\mu_i)_{T,P} = 0]$$

L'equazione di *Gibbs-Duhem* è molto importante perché consente la determinazione del potenziale chimico di soluti non-volatili (per i quali non è possibile misurare la P di vapore) attraverso la determinazione del potenziale chimico del solvente (volatile).

$$(n_A d\mu_A + n_B d\mu_B)_{T,P} = 0$$

$$\text{dividendo per } n \rightarrow x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

$$\rightarrow d\mu_B = -(x_A/x_B) d\mu_A \text{ (la variazione di } \mu_B \text{ non è indep.)}$$

$$\rightarrow \text{ o anche : } \frac{d\mu_A / d x_A}{d\mu_B / d x_A} = - \frac{x_B}{x_A}$$

$$\text{con cui si dimostra che } \mu_{A(\text{sol})} = \mu^{\bullet}_{A(\text{sol})} + RT \ln x_A$$

$$\text{é consistente con } \mu_{B(\text{sol})} = \mu^{\bullet}_{B(\text{sol})} + RT \ln x_B \text{ (Raoult)}$$

$$\text{ma anche con } \mu_{B(\text{sol})} = \mu^{\circ}_{B(\text{sol})} + RT \ln x_B \text{ (Henry)}$$

GAS REALI E FUGACITÀ

Il cammino (molto laborioso) per definire il potenziale chimico di un soluto in una soluzione reale inizia con il risolvere il problema per i gas reali, dove non vale $PV = nRT$ e $\mu_i = \mu^{\circ}_i + RT \ln P_i$ è una approssimazione tanto meno accettabile quanto più aumenta la pressione. In altri termini, viene a mancare il requisito per la idealità: al variare di P , $(\Delta G)_T$ non è più solo funzione di ΔS , poichè $(\Delta H)_T \neq 0$.

Anziché valutare direttamente la correzione per ΔH in funzione della pressione, risulta conveniente mantenere lo stesso formalismo matematico sostituendo la P con la grandezza giusta (**fugacità**, f) per ottenere il potenziale chimico corretto: $\mu_i = \mu^{\circ}_i + RT \ln f_i$.

Naturalmente, perché l'equazione $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i$ sia utile, è necessario potere determinare f in funzione di P . Questo si può ottenere da misure sperimentali di **scostamento del volume reale da quello ideale**, con l'assunzione (ragionevole) che f coincida con P (comportamento ideale) per $P \rightarrow 0$.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1$$

$$(d\mu)_T = \bar{V} dP \quad \text{sempre valida}$$

$$\text{ma anche: } (d\mu)_T = RT d \ln f \Rightarrow RT d \ln f = \bar{V} dP$$

$$\alpha = \bar{V} - \bar{V}_{ID} = \bar{V} - \frac{RT}{P} \quad [\alpha = \text{scarto tra } V \text{ molare reale e ideale}]$$

$$\text{Sostituendo: } \bar{V} = \frac{RT}{P} + \alpha \Rightarrow \bar{V} dP = RT d \ln P + \alpha dP$$

$$\Rightarrow RT d \ln f = RT d \ln P + \alpha dP$$

Poiché per $P \rightarrow 0$ anche $f \rightarrow 0$, si integra per ottenere :

$$RT \int_0^f d \ln f = RT \int_0^P d \ln P + \int_0^P \alpha dP$$

NOTA: limiti inferiori di $\ln f$ e $\ln P = -\infty$, ma sono uguali tra di loro e si elidono.

$$\Rightarrow RT \ln f = RT \ln P + \int_0^P \alpha dP$$

dalla quale si può trovare **$f = \gamma P$** in funzione di P (con γ = coeff. di fugacità), valutando l'integrale graficamente a diverse P .

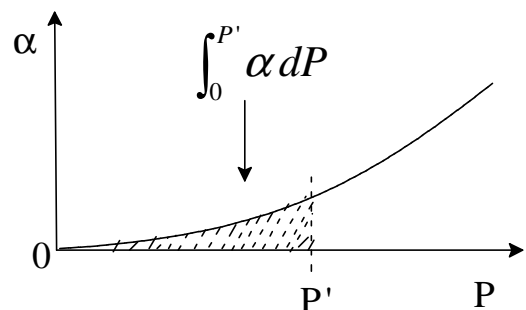


TABLE 7-5 *Fugacity Coefficient of Water Vapor in Equilibrium with Liquid*^a

	$T/^{\circ}\text{C}$	P/bars^b	γ_f
$\gamma < 1$ e diminuisce all'aumentare di P per effetto di forze attrattive; ai fini del potenziale chimico, è come se la P fosse più bassa.	0.01	0.00611	0.9995
	10	0.01226	0.9992
	20	0.02334	0.9988
	30	0.04235	0.9982
	40	0.07357	0.9974
	50	0.12291	0.9964
	60	0.19821	0.9950
	70	0.30955	0.9933
	80	0.46945	0.9912
	90	0.69315	0.9886
	100	0.99856	0.9855

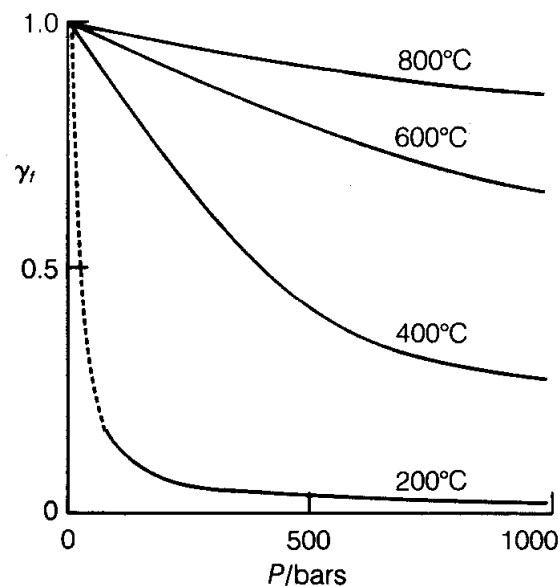
^a From Hass, J. L. 1970. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 34, 929-932.

^b 1 bar = 10^6 dyn cm^{-2} = 0.9869 atm \cong 1 atm.

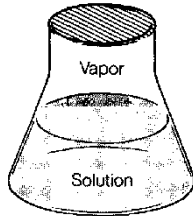
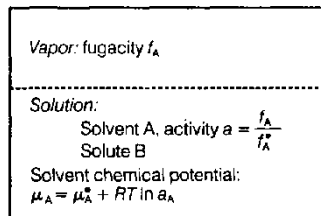
L'aumento di temperatura (energia interna) attenua l'effetto delle forze attrattive e lo scostamento dalla idealità.

FIGURE 7-7

Fugacity coefficient of water vapor at high pressures, shown for several temperatures. The deviations from $\gamma_f = 1$ indicate departure from ideal gas behavior. [Data from W. T. Holsen, *J. Phys. Chem.* 58, 316-17 (1954).]



SOLUZIONI REALI - ATTIVITA' DEL SOLVENTE



Soluzione a 2 componenti: Il solvente A è in equilibrio col vapore, la cui fugacità è f_A .

FIGURE 7-8
General thermodynamic description of a real solution. No specific molecular model is required, since deviations from ideal models are allowed.

$$\mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln f_A$$

Per il solvente (il più volatile) e il soluto, la grandezza corrispondente alla fugacità è detta **attività**, $a = \gamma x$.

Per il solvente, l'equazione ideale $\mu_A = \mu_A^\bullet + RT \ln x_A$ viene sostituita da $\mu_A = \mu_A^\bullet + RT \ln a_A$

Il limite ideale è il solvente puro: $\lim_{x_A \rightarrow 1} \left(\frac{a_A}{x_A} \right) = 1$

$$\mu_A^\circ(g) + RT \ln f_A = \mu_A^\bullet(sol) + RT \ln a_A$$

Se f_A^\bullet è la fugacità del solvente puro ($x_A = a_A = 1$)

$$\text{per } a_A = 1 \rightarrow \mu_A^\circ(g) + RT \ln f_A^\bullet = \mu_A^\bullet(sol)$$

$$\Rightarrow \cancel{\mu_A^\circ(g)} + RT \ln f_A = \cancel{\mu_A^\circ(g)} + RT \ln f_A^\bullet + RT \ln a_A$$

$$RT \ln a_A = RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^\bullet} \right) \Rightarrow a_A = \frac{f_A}{f_A^\bullet}$$

Dunque, per trovare l'attività del solvente A occorre determinare la fugacità del suo vapore in equilibrio a $x_A=1$ e a diverse x_A . E' da notare che questa tabella di γ_A in funzione di x_A è valida solo a quella T e con quel particolare soluto.

ESERCIZIO. La dissoluzione del saccarosio in acqua a 20 °C ad $x = 0.0671$ riduce la p di vapore da 17.54 a 15.89 torr. Calcolare l'attività dell'acqua assumendo che il vapore si comporti idealmente ($\gamma_f = 1$).

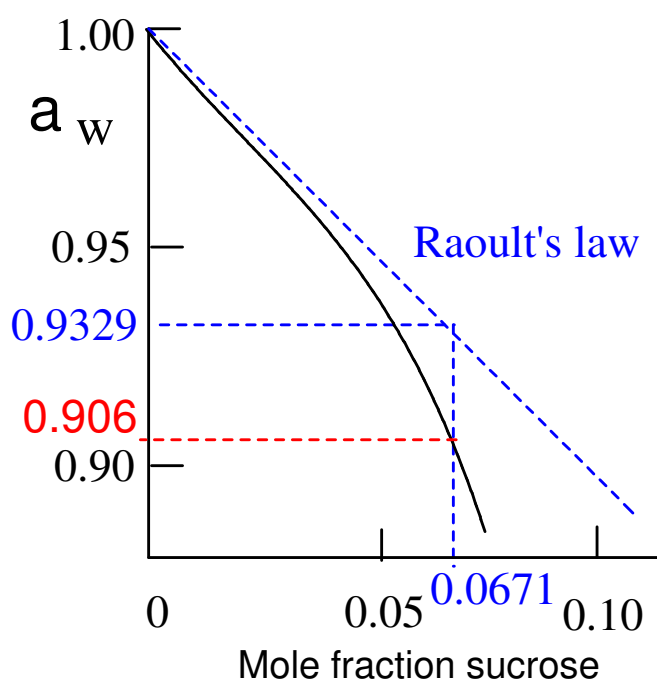


Figure 7–9. Activity of water in aqueous solutions of sucrose (20 °C).

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^\bullet} = \frac{p_w}{p_w^\bullet} = \frac{15.89}{17.54} = 0.906$$

Notare che :

$$a_w = 0.906 \neq x_w = 0.9329 \quad \Rightarrow \quad \gamma = a_w / x_w = 0.971$$

$$p_w = 15.89 \text{ torr} \neq p_w^\bullet x_w = 17.54 \times 0.9329 = 16.363 \text{ torr}$$

ATTIVITÀ DEL SOLUTO

La trattazione del potenziale chimico del soluto B è concettualmente analoga a quella del solvente, tranne che il limite ideale è $C_B \rightarrow 0$ (**modello di Henry**).

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B, \quad \text{con} \quad \lim_{C_B \rightarrow 0} \left(\frac{a_B}{C_B} \right) = 1$$

Tuttavia, non si può procedere come per il solvente perché il soluto è normalmente non volatile e la sua P di vapore non è misurabile. Occorre ricavare il potenziale chimico del soluto da quello del solvente, attraverso l'equazione di **Gibbs-Duhem**. Non entreremo nei dettagli del calcolo e della procedura pratica (piuttosto laboriosi, vedi E.C., p. 300), ma è utile capirne i presupposti.

Un sistema a 2 componenti in 1 fase ha 3 gradi di libertà, ad es., P , T e $\mu_A \Rightarrow \mu_B$ non è quindi una variabile indipendente; deve esserci una relazione con μ_A , fornita dall'equazione differenziale di Gibbs-Duhem :

$$\int_0^{C_B} d\mu_B = - \int_1^{x_A} \frac{x_A}{x_B} d\mu_A = - \int_1^{x_A} \frac{x_A}{1-x_A} d\mu_A$$

Una variazione del potenziale chimico di A comporta una variazione di quello di B contraria e inv. prop. alla conc., sia in una soluz. ideale che reale. Si trova μ_B (e quindi $a_B = \gamma x_B$) per ogni x_B integrando da soluzione diluita a concentrata, conoscendo μ_B nel limite di $C_B \rightarrow 0$ e a_A ad ogni x_A .

ATTIVITÀ ED EQUILIBRIO CHIMICO

Nei sistemi (fase gas o condensata) dove le deviazioni dalla idealità non sono trascurabili ($\gamma \neq 1$), poiché il potenziale chimico corretto è dato dalla attività e non dalla concentrazione e la condizione di equilibrio richiede che $\sum_i \nu_i \mu_i (\text{prod.}) = \sum_i \nu_i \mu_i (\text{reag.})$, la costante di equilibrio non può essere espressa in funzione delle concentrazioni. Occorre conoscere le attività $a = \gamma c$ (o fugacità per i gas).

$$K_{eq} = \frac{\prod_i a_i^{\nu_i} (\text{prod.})}{\prod_i a_i^{\nu_i} (\text{reag.})} = \frac{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}} \times \frac{\prod_i c_i^{\nu_i} (\text{prod.})}{\prod_i c_i^{\nu_i} (\text{reag.})}$$

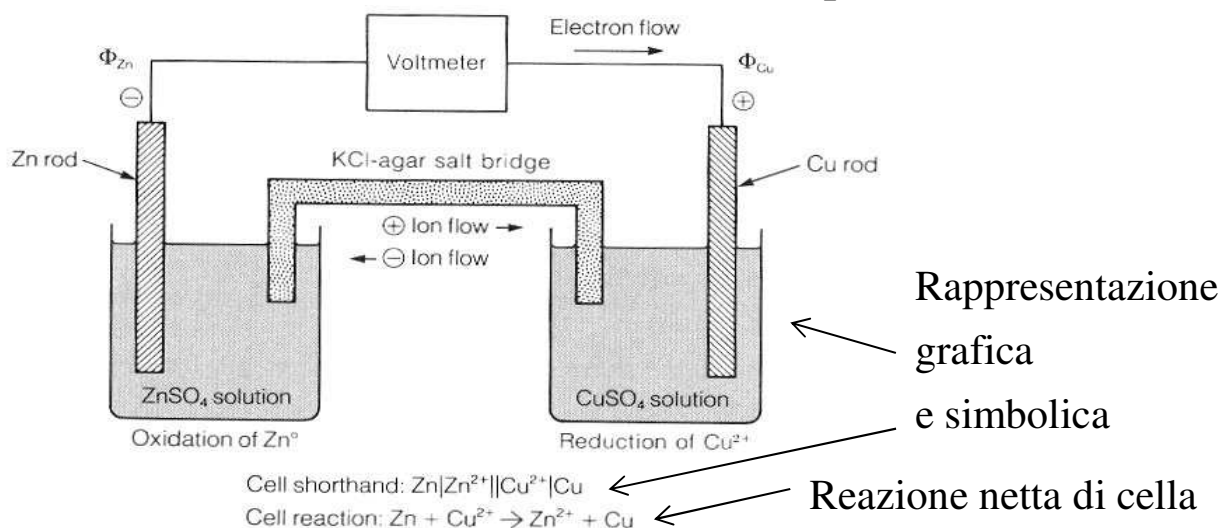
Quindi, la K_{eq} valutata misurando concentrazioni alte (scostamento dalla idealità) differirà da quella misurata a concentrazioni basse per il fattore

$$\frac{\prod_i \gamma_i^{\nu_i} (\text{prod.})}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i} (\text{reag.})}$$

In particolare, per le reazioni che coinvolgono specie ioniche in soluzione si ha scostamento dalla idealità a concentrazioni relativamente basse, a causa delle forti interazioni elettrostatiche tra particelle cariche (ovviamente diverse da quelle con il solvente neutro).

ELETTROCHIMICA DI EQUILIBRIO (E.C., Cap. 9)

Cella elettrochimica rame – zinco (pila di Daniel)



Potenziale elettrostatico $\Phi = U/q (= q/r) \equiv$

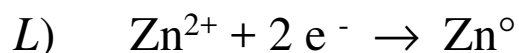
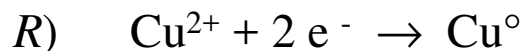
Joule/Coulomb \equiv *Coulomb/m* \equiv *Volt*

La cella elettrochimica converte energia chimica (ΔG di reazione) in energia elettrica (W_{el}).

Convenzioni [con R = right (destra), L = left (sinistra)] :

- Reazione netta = semiriduzione R – semiriduzione L
- $\Delta\Phi$ di cella = $\Phi_R - \Phi_L$ (in questo caso = $\Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{Zn}}$)
- L'elettrodo a Φ minore è detto **anodo**, quello a Φ maggiore **catodo**

Per la cella schematizzata sopra, le 2 semiriduzioni sono:



Se $\Delta\Phi > 0$ ($\Phi_R > \Phi_L$) gli elettroni vanno verso l'elettrodo di destra, quindi la reazione associata alla cella ($R - L$) è spontanea $\Rightarrow (\Delta G)_{T,P} < 0$.

$$\Rightarrow (\Delta G)_{T,P} = W_{\text{esp.}} = W_{\text{el.}} = -n F \Delta\Phi \text{ (notare il segno “-”)}$$

dove: n = numero di elettroni coinvolti nel processo redox;

F (*Faraday*) = $96487 \text{ Coulomb/mol}$ ($N_A \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}$)

- $\Delta\Phi$ all'equilibrio (senza passaggio di corrente) è definita

$$\text{FORZA ELETTROMOTRICE} = \lim_{i \rightarrow 0} \Delta\Phi = \mathcal{E}$$

($\Delta\Phi$ diminuisce all'aumentare della corrente i).

- \mathcal{E} non dipende solo dalla natura degli ioni, ma anche dalle concentrazioni, secondo l' **EQUAZIONE DI NERNST**:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod_i C_i^{V_i} (\text{prodotti})}{\prod_i C_i^{V_i} (\text{reagenti})} = -n F \mathcal{E}$$

(assumendo la idealità); dividendo per $-n F$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n F} \ln \frac{\prod_i C_i^{V_i} (\text{prod.})}{\prod_i C_i^{V_i} (\text{reag.})}$$

Poichè $2.303 \times R T / F = 0.059 \text{ V}$ con $T = 298 \text{ K}$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{\prod_i C_i^{V_i} (\text{prod.})}{\prod_i C_i^{V_i} (\text{reag.})} \quad \text{Eq. di Nernst}$$

NOTA: \mathcal{E} di cella non dipende solo dalla natura delle 2 semicelle (\mathcal{E}°), ma anche dalle concentrazioni.

Poiché $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -nF \mathcal{E}^\circ$

si ha l'importante relazione:

$$\ln K_{eq} = n F \mathcal{E}^\circ / RT, \text{ ovvero, } K_{eq} = e^{\frac{nF \mathcal{E}^\circ}{RT}}$$

SEMICELLE E POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

Non è necessario cercare di tabulare \mathcal{E}° per tutte le possibili celle (combinazioni di semicelle); è sufficiente tabulare i potenziali standard di riduzione per ciascuna semicella, relativi ad un'unica semicella di riferimento(a cui si assegna il potenziale elettrico zero):

$$\mathcal{E}^\circ_{Zn} = \phi^\circ_{Zn} - \phi^\circ_{Rif} \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ_{Cu} = \phi^\circ_{Cu} - \phi^\circ_{Rif}$$

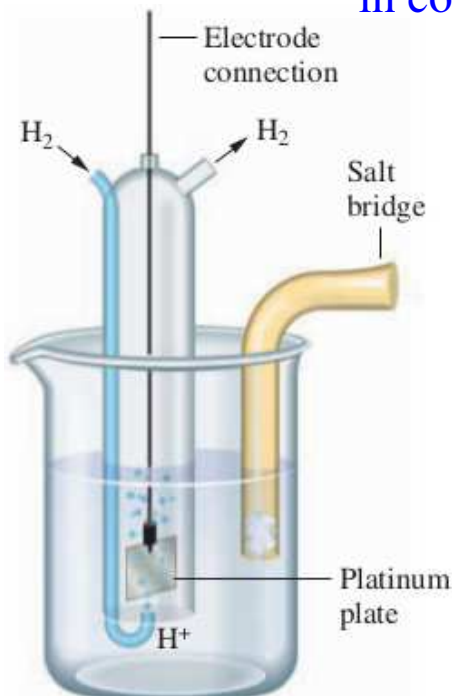
$$\Rightarrow \Delta \phi^\circ \text{ per la cella} =$$

$$= \mathcal{E}^\circ = \phi^\circ_{Cu} - \phi^\circ_{Rif} - (\phi^\circ_{Zn} - \phi^\circ_{Rif}) = \phi^\circ_{Cu} - \phi^\circ_{Zn}$$

Valori di potenziali standard di riduzione positivi implicano che la riduzione della specie ossidata avviene spontaneamente (in condizioni standard) quando la semicella è accoppiata con la semicella di riferimento.

La coppia di ossido-riduzione di **RIFERIMENTO** è **$H_2(g) | H^+$** , in **condizioni standard**, alla quale (per convenzione) si assegna un potenziale standard di 0 Volt. La semicella ha l'elettrodo di Pt (che influenza la velocità del processo, ma non la sua termodinamica).

ELETTRODO DI RIFERIMENTO A IDROGENO in condizioni standard



$\text{Pt, H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+$

È un elettrodo a gas formato da una lamina di platino spugnoso in grado di assorbire molecole di H_2 gassoso, immersa in soluzione acquosa di attività **1 M** di ioni H^+ , mentre sulla superficie della lamina gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di **1 atmosfera** (condizioni standard). Le tabelle di potenziali standard di riduzione sono di solito riportate alla T di 25 °C. All'interfaccia lamina-soluzione si instaura l'equilibrio: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$

Il Pt non partecipa alla reazione di ossido-riduzione (che coinvolge solo le specie H^+ e H_2), ma è usato per ragioni “cinetiche” in quanto consente al processo redox di raggiungere l'equilibrio con grande velocità. Se l'elettrodo fosse di piombo occorrerebbero tempi lunghissimi.

Il potenziale elettrico non è misurabile in assoluto. A quello di riferimento si assegna per convenzione il valore zero.

Per determinare il potenziale di una coppia redox, basta accoppiare la semicella a quella di riferimento.

Le misure devono essere fatte a **basse concentrazioni** (assumendo ragionevolmente l'idealità), **risalendo a \mathcal{E}° attraverso l'equazione di Nernst**.

Table 6.1 Standard reduction potentials at 25 °C

Reduction half-reaction			E^\ominus/V
Oxidizing agent	Reducing agent		
(Strongly oxidizing)			
F_2	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
Au^+	$+e^-$	$\rightarrow \text{Au}$	+1.69
$\rightarrow \text{Pb}^{4+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67
Ce^{4+}	$+e^-$	$\rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$+5\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
Cl_2	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$+6\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$+4\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
			+0.81 at pH = 7
Br_2	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09
Ag^+	$+e^-$	$\rightarrow \text{Ag}$	+0.80
Hg_2^{2+}	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79
Fe^{3+}	$+e^-$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
I_2	$+e^-$	$\rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+4\text{e}^-$	$\rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
			+0.81 at pH = 7
$\rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cu}$	+0.34
AgCl	$+e^-$	$\rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22
$\rightarrow 2\text{H}^+$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2$	0, by definition
Fe^{3+}	$+3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Pb}$	-0.13
Sn^{2+}	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
			-0.42 at pH = 7
Al^{3+}	$+3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\rightarrow \text{Mg}^{2+}$	$+2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mg}$	-2.36

$\Delta G = - n F \mathcal{E}$; $(\Delta G)_{T,P} < 0 \rightarrow$ processo spontaneo

$\mathcal{E} > 0 \rightarrow$ la reazione di cella procede spontaneamente verso i prodotti

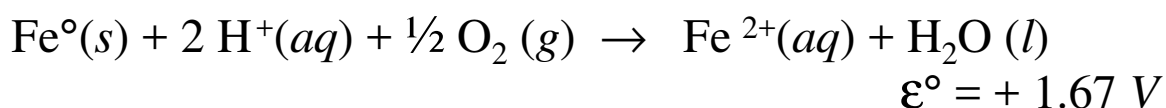
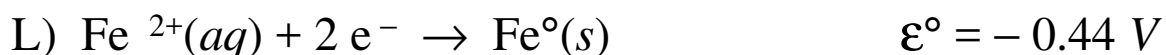
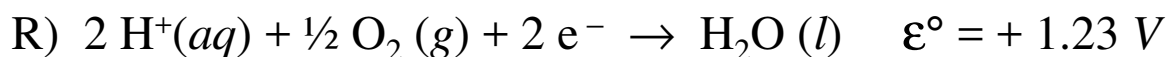
$\mathcal{E} = 0 \rightarrow$ la reazione di cella è all'equilibrio

$$\ln K_{eq} = - \Delta G^\circ / RT = n F \mathcal{E}^\circ / RT, \text{ ovvero } K_{eq} = e^{n F \mathcal{E}^\circ / RT}$$

NOTA. Dalla relazione $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$, si ricava facilmente la dipendenza della forza elettromotrice dalla T :

$$(\partial \mathcal{E} / \partial T)_P = \Delta S / n F$$

ESERCIZIO - A quale attività di $\text{Fe}^{2+}(aq)$ il Fe° smette di sciogliersi in un acido saturo di O_2 a 1 atm. se l'attività di H^+ è 0.1 M e $T = 298 \text{ K}$? (*Corrosione*)



$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - 0.059/2 \cdot \log ([\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}) = 0$$

$$1.67 - 0.059/2 \cdot \log ([\text{Fe}^{2+}] / 0.01) = 0$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 4 \times 10^{54} \text{ M}$$

una concentrazione enorme, praticamente la reazione va a completezza.

Commento : in ambiente acido e saturo di ossigeno, il ferro si scioglie tutto. Analoga conclusione dal calcolo della $K_{eq} = e^{nF\mathcal{E}^{\circ}/RT} = 3.1 \times 10^{56}$.

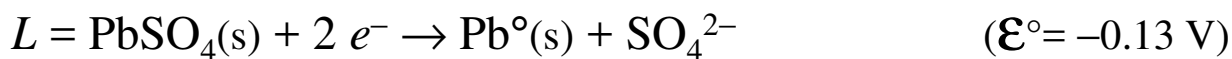
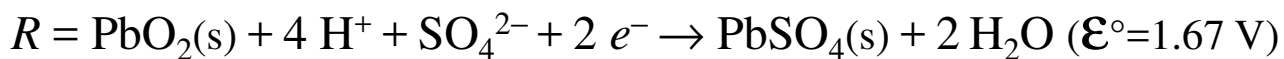
CORROSIONE	\mathcal{E}° (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$	- 0.44
a) $2 \text{H}^{+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.00
b) $4 \text{H}^{+} + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 e^{-} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	1.23
c) $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 e^{-} \rightarrow 4 \text{OH}^{-}$	0.40

Le condizioni più comuni sono quelle descritte dalle semireazioni a) e b), per le quali il potenziale di riduzione può essere espresso in funzione del pH e delle pressioni di H_2 e O_2 :

$$\begin{aligned} \text{a) } \mathcal{E} &= 0 - (0.059/2) \log (p_{\text{H}_2} / [\text{H}^{+}]^2) = \\ &= - 0.059 \text{ pH} - (0.059/2) \log p_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

$$\text{b) } \mathcal{E} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + (0.059/4) \log p_{\text{O}_2}$$

ESERCIZIO. Accumulatore al piombo. Qual è la f.e.m. a 25 °C con con attività $\text{H}^{+} = 0.1 \text{ M}$ (tutto H_2SO_4 dissociato) ?



(Risposta: 1.605 V)

CONDUTTANZA e CONDUTTIVITÀ

La **conduttanza** (che da tempo ha sostituito il termine “*conducibilità*”) è un processo di trasporto in cui la forza in gioco è di tipo elettrostatico. Valgono le relazioni riportate sotto, dove U è l’energia potenziale, F la forza associata, $f v$ la forza resistiva contraria, f = coeff. di attrito e v = velocità.

$$m \frac{d v}{d t} = F - f v = 0 \quad F = - dU / dr$$

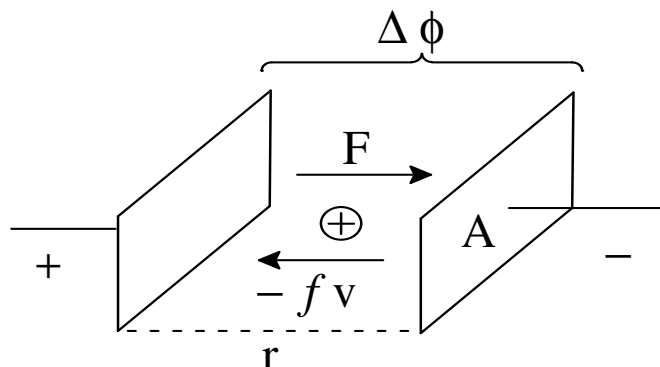
Valgono le relazioni:

$$U = \frac{q \cdot q'}{r} \Rightarrow F = \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

$$U = \Delta \phi \cdot q' \Rightarrow \Delta \phi = \frac{U}{q'} = \frac{q}{r}$$

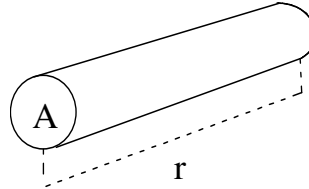
$$F = E^* \cdot q' \Rightarrow E^* = \frac{F}{q'} = \frac{q}{r^2}$$

Agli elettrodi della cella del conduttimetro viene applicata una **differenza di potenziale** ($\Delta \phi \equiv \text{Coulomb/metro} \equiv \text{Volt}$) che produce un **campo elettrico** ($E^* \equiv \text{Volt /metro}$). Una particella carica viene quindi sottoposta ad una forza F ($\equiv \text{Newton}$).



Legge di Ohm : l'intensità di corrente ($i \equiv \text{Coulomb/s} \equiv \text{Ampere}$) è proporzionale a $\Delta\phi$ e inversamente proporzionale alla resistenza ($R \equiv \text{Ohm}$).

$$R = \frac{\Delta\phi}{i}$$



La resistenza è proporzionale alla lunghezza (r) e inversamente proporzionale alla sezione (A): $R \cdot A / r (\equiv \text{Ohm cm})$ è la **resistenza specifica**, ovvero, la resistenza normalizzata per unità di lunghezza e superficie.

Tornando alla cella del conduttimetro, la corrente i è proporzionale alla superficie A e al campo E^* ($= \Delta\phi / r$)

$$\Rightarrow i = k A E^* = k A \Delta\phi / r$$

$$k = \frac{i}{\Delta\phi} \frac{r}{A} = \frac{1}{R} \frac{r}{A} (\equiv \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

La costante di proporzionalità k è l'inverso della resistenza specifica) ed è detta **conduttività** (*conducibilità specifica*, secondo la vecchia nomenclatura).

La conduttività ($\equiv \text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \equiv \text{Siemens cm}^{-1}$) è la conduttanza normalizzata per unità di superficie e di distanza tra gli elettrodi della cella, mentre la conduttanza ($\text{Ohm}^{-1} \equiv \text{Siemens}$) è semplicemente l'inverso della resistenza.

NOTA. La conduttività e la conduttanza sono proporzionali alla intensità di corrente ($i \equiv \text{Coulomb s}^{-1}$), ovvero, alla velocità di scarica degli ioni agli elettrodi.

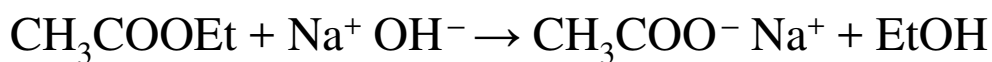
La **conduttività equivalente** ($\equiv \text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{equiv cm}^{-3} \equiv \text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$) è la conduttività normalizzata anche per 1 equivalente di cariche. La conduttività equivalente dipende dalla natura dell'elettrolita perché le varie specie ioniche hanno un diverso coefficiente di attrito f e quindi una diversa velocità di trasporto. In gergo, si dice che le diverse specie cariche hanno diversa mobilità ionica.

La intensità della corrente i è proporzionale alla velocità di trasporto degli ioni ($i \propto v$), v a sua volta è proporzionale al campo ($v \propto E^*$), ovvero, $v = u E^*$, dove la costante di proporzionalità $u = v/E^*$ viene definita **mobilità**, ed è la velocità di trasporto dello ione quando è sottoposto ad un campo elettrostatico unitario.

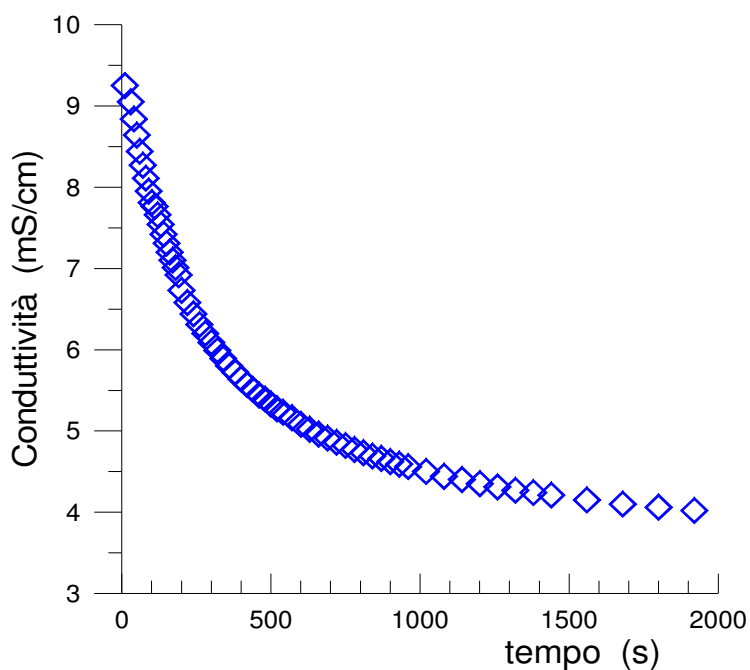
$$F - fv = 0 \rightarrow v = F/f = E^* q / f$$

$\Rightarrow u = v/E^* = q/f$, che mette in evidenza la proporzionalità inversa tra mobilità e coefficiente di attrito della particella carica nel mezzo in cui si sposta.

Ad esempio, la reazione tra acetato di etile e idrossido di sodio



può essere agevolmente seguita per via conduttivimetrica poiché, pur non variando il numero di specie cariche, la conduttività equivalente ($42 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$) dell'anione acetato è sensibilmente inferiore a quella ($198 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$) dello anione idrossido (più piccolo). Quindi, la conduttività diminuisce nel tempo, con il grado di avanzamento della reazione.



POTENZIALE DI OSSIDO-RIDUZIONE: *Eh*

L'*Eh* è un'espressione numerica che indica la capacità di un ambiente di svolgere attività ossidante o riducente nei confronti di certe specie. Più precisamente, il potenziale di ossido-riduzione *Eh* indica il potenziale elettrico di una soluzione acquosa rispetto all'elettrodo standard a idrogeno.

Mentre il pH misura la concentrazione di protoni, l'*Eh* indica la capacità di fornire elettroni. Più il valore di *Eh* è positivo, più grande è la tendenza ad acquisire elettroni, ovvero, più il sistema è ossidante (rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno). Un valore negativo significa invece maggiore tendenza a cedere elettroni, ovvero, il sistema è più riducente della coppia H^+/H_2 in condizioni standard.

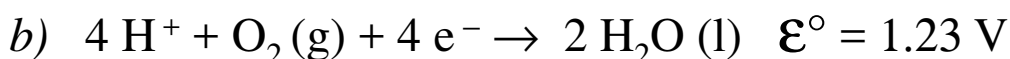
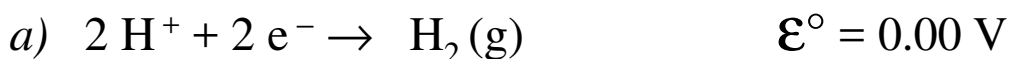
Il valore di *Eh* determina lo stato di ossidazione di certi elementi e la loro presenza o assenza in soluzione.

Ad esempio, la presenza di solfuri (in cui lo zolfo si trova nella forma più ridotta, numero di ossidazione = -2) si verifica solo in ambienti molto riducenti.

LIMITI DI $Eh - pH$ IN NATURA

Si possono facilmente stabilire i limiti di potenziali redox generalmente osservabili nell'ambiente superficiale.

La presenza di acqua indica che non ci sono condizioni tanto ossidanti da potere ossidare l'ossigeno dell'acqua ad O_2 , né tanto riducenti da potere ridurre l'idrogeno dell'acqua ad H_2 . Si tratta delle semireazioni già viste



i cui potenziali di riduzione in condizioni non standard dipendono dal pH e dalle pressioni di H_2 o O_2 secondo l'equazione di Nernst:

$$a) \quad Eh_{(Volt)} = 0 - (0.059/2) \log (p_{H_2} / [H^+]^2) = \\ = - 0.059 pH - (0.059/2) \log p_{H_2}$$

$$b) \quad Eh_{(Volt)} = 1.23 - 0.059 pH + (0.059/4) \log p_{O_2}$$

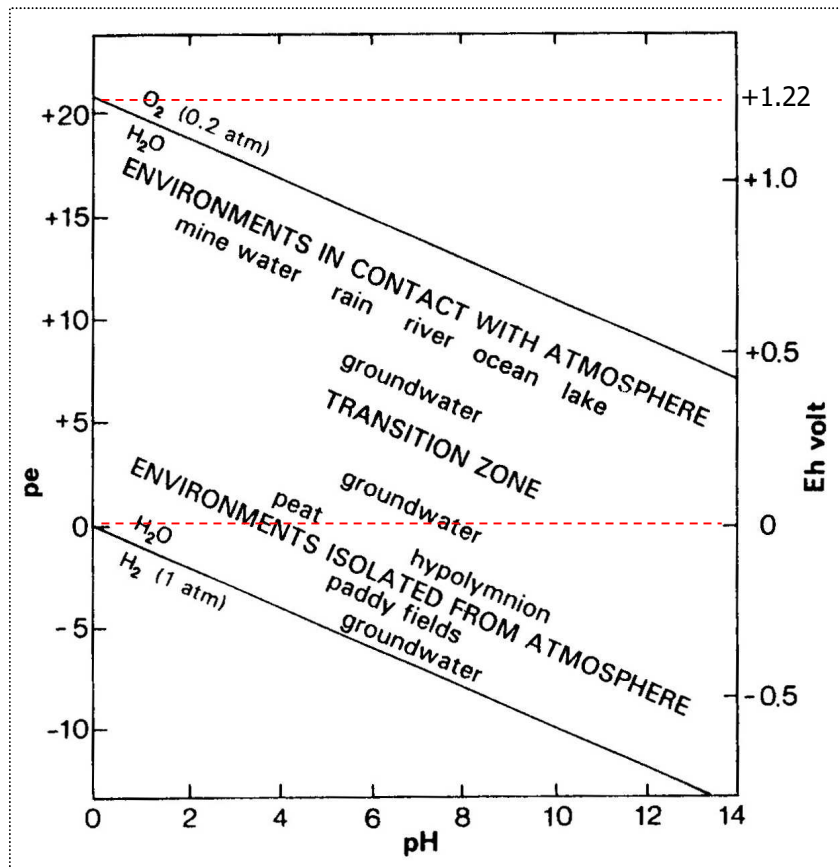
I **limiti inferiore e superiore** di Eh possono essere valutati **in funzione del pH** introducendo nella eq. *a*) $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ e nella eq. *b*) il valore reale di $p_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$ *

$$a) \quad Eh_{(Volt)} = - 0.059 pH \quad \textbf{limite inferiore}$$

$$b) \quad Eh_{(Volt)} = 1.22 - 0.059 pH \quad \textbf{limite superiore}$$

* Nota che $(0.059/4) \log 0.2 = - 0.01 \Rightarrow 1.23 - 0.01 = 1.22$

DIAGRAMMI Eh - pH



**SISTEMA
OSSIDANTE**

**SISTEMA
RIDUCENTE**

CONDIZIONI REDOX NELLE ACQUE NATURALI

Le condizioni *redox* sono molto variabili e controllate prevalentemente dall'attività biologica, in particolare dal bilancio tra il processo di fotosintesi e di decomposizione della sostanza organica, che agiscono in direzioni opposte. Un altro processo importante in questo bilancio è il trasferimento di ossigeno molecolare dall'atmosfera.

Fotosintesi - Converte l'anidride carbonica in sostanza organica e ossigeno: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$

Questo processo produce ogni anno circa 10^{13} kg di ossigeno molecolare.

Decomposizione (o *respirazione*) – È il processo opposto alla fotosintesi (normalmente catalizzato da enzimi prodotti da microorganismi), in quanto sottrae ossigeno per ossidare carbonio organico: $\text{C}_{\text{organico}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ossidando contemporaneamente anche nutrienti come azoto e fosforo alle loro forme ossidate NO_3^- e PO_4^{3-} .

CINETICA CHIMICA

Nel gergo fisico, il termine “cinetica” indica la scienza del moto (dinamica). In chimica, invece, indica la **velocità di una reazione**. La cinetica chimica studia la velocità di reazione, i fattori che la influenzano e il meccanismo con cui la reazione avviene.

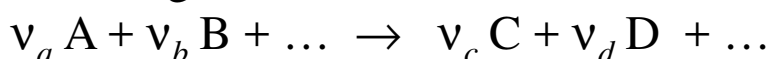
È evidente la differenza tra il punto di vista dinamico della cinetica chimica e quello statico della termodinamica. La termodinamica si interessa solo dello stato iniziale e finale (entrambi in condizioni di equilibrio) di un sistema, ma non della variabile tempo. La cinetica si interessa della velocità con cui lo stato iniziale (reagenti) si trasforma in stato finale (prodotti).

Lo stato di equilibrio può essere trattato anche in termini cinetici, come lo stato in cui le velocità della reazione diretta e inversa sono uguali. Il contrario non è vero: la conoscenza delle condizioni di equilibrio (bilancio netto nullo) non dice se le velocità che si controbilanciano sono entrambe grandi o piccole.

È ovvio che la conoscenza della velocità con cui procede una reazione è di per sé di fondamentale importanza dal punto di vista applicativo. Non meno importante, dal punto di vista chimico, è il fatto che la determinazione sperimentale dell'equazione cinetica è lo strumento più efficace per definire il meccanismo di reazione.

EQUAZIONE CINETICA.

Per una generica reazione netta



la velocità (v) può essere espressa come:

$$v = -dC_A/dt \text{ o } -dC_B/dt \text{ o } dC_C/dt \text{ o } dC_D/dt \dots$$

- La derivata è preceduta da segno “-” per i reagenti (la loro variazione nel tempo è negativa), in modo che v sia sempre positiva;
- v è espressa in funzione della concentrazione (proprietà intensiva) e non del numero di moli (che dipende dalle dimensioni del sistema);
- la v è funzione delle concentrazioni di una o più specie coinvolte nella reazione; poiché nel tempo cambiano le concentrazioni, cambia anche la v stessa.
- a seconda che la v sia riferita ad una specie o ad un'altra, il suo valore cambia in proporzione al diverso coefficiente stechiometrico di quella specie nella reazione:

$$1/\nu_a \cdot dC_A/dt = 1/\nu_b \cdot dC_B/dt = \dots$$

Equazioni cinetiche di **forma monomiale** (produttoria di una costante K e potenze di concentrazioni) come, ad es.,
 $-dC_A/dt = K \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b} \cdot C_C^{n_c} \dots$

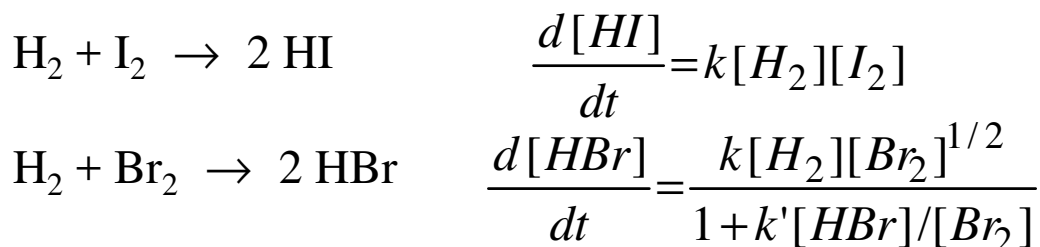
sono frequenti e sono le meno complesse da trattare.

1. Generalmente, ma NON sempre, non compaiono le concentrazioni dei prodotti.
2. Gli esponenti n_a, n_b, n_c, \dots NON coincidono generalmente con i corrispondenti coefficienti stechiometrici ν .
3. L'equazione cinetica, che sia monomiale o più complessa, NON può essere dedotta a priori dalla stechiometria.

NOTA. Le dimensioni di $k \equiv [\text{conc.}]^{-(n-1)} \text{ tempo}^{-1}$
 \Rightarrow tranne che per $n = 1$, il valore numerico dipende dalle unità scelte per la concentrazione, oltre a quelle di tempo.

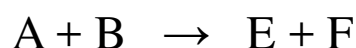
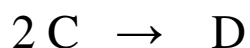
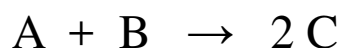
La determinazione sperimentale dell'equazione cinetica è lo strumento più efficace per definire il meccanismo di reazione, ovvero, la sequenza di singoli eventi reattivi (stadi elementari) attraverso i quali avviene la reazione netta indicata dalla stechiometria.

Esempio di stechiometrie simili con equazioni cinetiche diverse, che indicano diversi meccanismi di reazione:



MECCANISMO DI REAZIONE

I punti 1-3 elencati sopra dipendono dal fatto che la reazione netta descritta dalla stechiometria normalmente non avviene con un unico evento reattivo (**stadio elementare**) in cui i reagenti generano direttamente i prodotti, bensì attraverso una sequenza di stadi elementari. Ad esempio, il meccanismo a tre stadi



porta a questa reazione netta, perché le specie C e D (intermedi di reazione) si formano e scompaiono. La somma degli stadi elementari è la reazione netta.

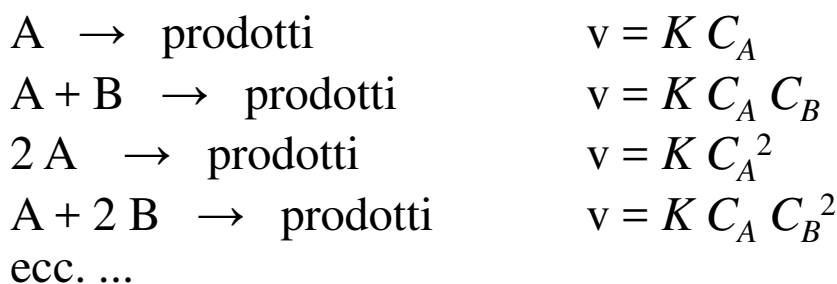
Se le velocità dei tre stadi sono comparabili, la velocità di formazione dei prodotti è una combinazione delle tre singole velocità; se uno stadio è molto più lento degli altri, la velocità netta coincide con la velocità dello stadio lento; al contrario, se è molto più veloce la sua velocità non influenza la velocità netta.

Ne consegue che dalla stechiometria di reazione non si può prevedere a priori l'equazione cinetica, ma occorre determinarla sperimentalmente.

Solo per uno stadio elementare la forma dell'equazione cinetica può essere dedotta dalla stechiometria.

Entrambe le due grandi teorie cinetiche, la teoria delle collisioni (1920) e la teoria del complesso attivato (1935), qui non esaminate, dimostrano che

→ per uno *stadio elementare* la velocità di reazione è uguale al prodotto di una costante per le concentrazioni dei vari reagenti, ciascuna elevata ad un esponente uguale al coefficiente stechiometrico. Ad es., per gli stadi elementari:



NOTA: non è vero il contrario, cioè un'equazione cinetica uguale a quella di uno stadio elementare non è necessariamente associata ad uno stadio elementare.

ORDINE DI REAZIONE

Solo per le equazioni cinetiche di forma monomiale (ovvero, la velocità è espressa da una produttoria: $v = K \prod_i C_i^{n_i}$) può essere definito l'**ordine di reazione**: $n = \sum_i n_i = n_a + n_b + \dots$, dove n è l'ordine totale e n_a, n_b, \dots (gli esponenti delle concentrazioni) sono detti ordini parziali rispetto alle singole specie A, B, ...

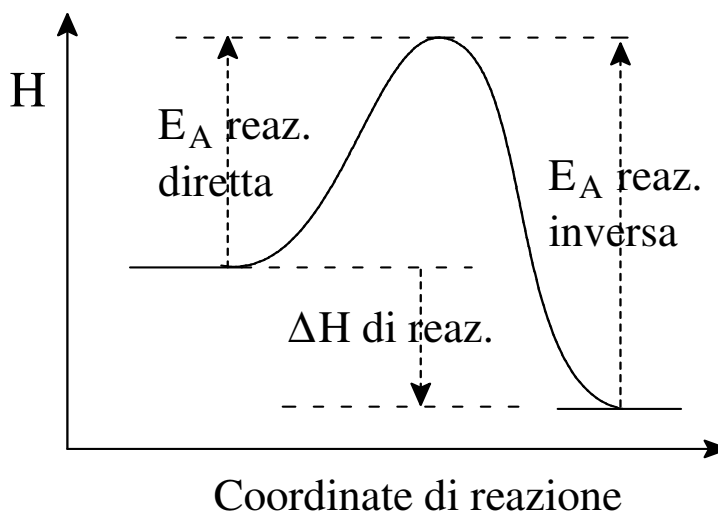
MOLECULARITÀ

Mentre il concetto di ordine è empirico, quello di **molecolarità** è teorico, da non confondere con l'ordine. La molecolarità è definita come il **numero di specie** (molecole, atomi, ioni, ...) che prendono parte ad un **unico processo reattivo** (detto **stadio elementare**). Non si conoscono reazioni con molecolarità > 3 . Una reazione mono-, bi- o tri-molecolare è anche di ordine 1, 2 o 3, rispettivamente, ma non è generalmente vero il contrario.

Effetto della temperatura sulla velocità di reazione: EQUAZIONE DI ARRHENIUS

Per formare i prodotti occorre prima rompere uno o più legami presenti nei reagenti.

Anche nel caso in cui i prodotti siano più stabili, occorre prima superare una barriera di energia.

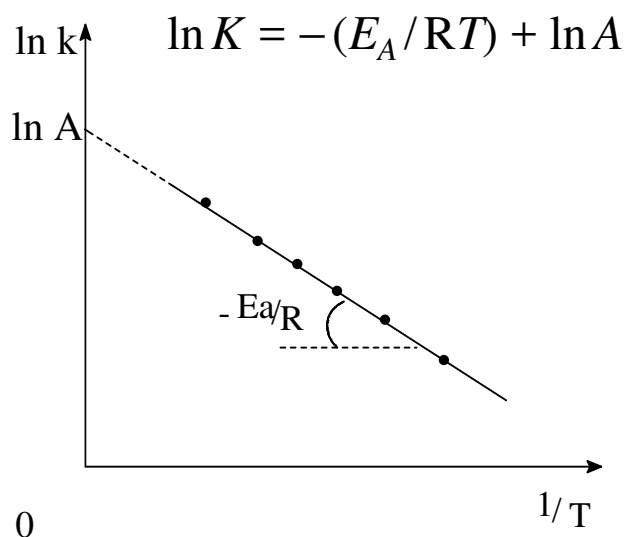
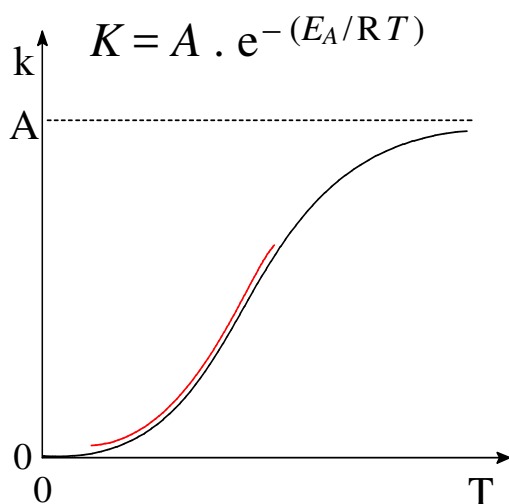


Arrhenius (1889), che conosceva l'equazione di *vant' Hoff* (dipendenza della K_{eq} da T) e dati sperimentali che mostravano la forte dipendenza delle K cinetiche dalla temperatura, ipotizzò e verificò sperimentalmente la **dipendenza esponenziale** della K cinetica dalla T :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{in forma differenziale})$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad \Rightarrow \quad K = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

dove **A** (***fattore pre-esponenziale***) rappresenta la frequenza di collisione tra i reagenti ed **E_A** (***energia di attivazione***) la barriera di energia da superare per passare da reagenti a prodotti.



Per determinare E_A ed A occorre misurare valori di K a T diverse; poi si **diagramma $\ln K$ contro $1/T$** : la pendenza della retta è $-E_A/R$ e l'intercetta (estrapolata a $1/T = 0$) è $\ln A$.

Si può facilmente calcolare che con una E_A media (circa $50\text{-}60 \text{ kJ/mol}$), a T ambiente un aumento di T di 10°C causa un aumento della K cinetica di un fattore 2-3, mentre una riduzione a metà della E_A (ad es., per azione di enzimi) aumenta la K di un fattore 10^5 .

Entrambe le 2 grandi teorie cinetiche prevedono una debole dipendenza dalla temperatura del fattore pre-esponenziale A (che viene nascosta sperimentalmente dalla forte dipendenza dovuta al fattore esponenziale).

La dipendenza esponenziale da T è in perfetto accordo con l'equazione di Boltzmann sulla distribuzione delle particelle sui vari livelli energetici disponibili ad una certa T :

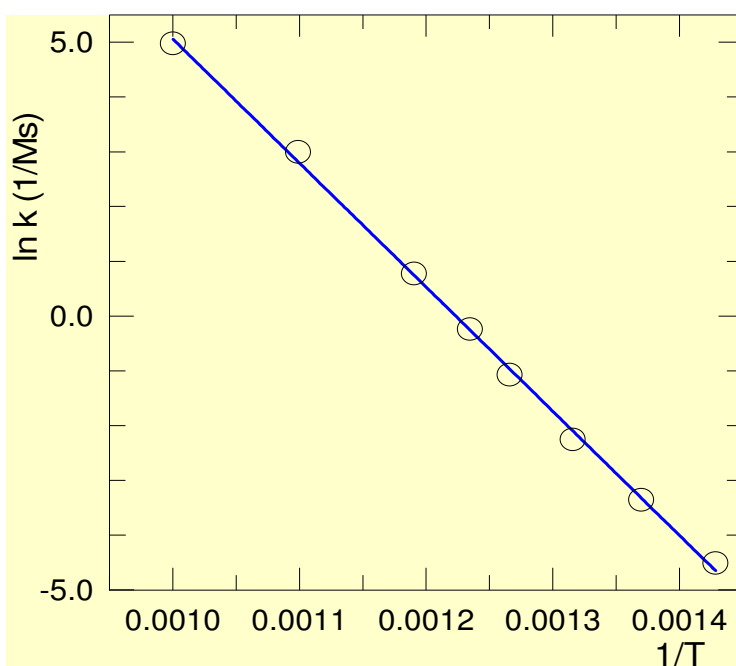
$$N_i/N \propto e^{-E_i / K_B T} \quad (\text{con } K_B N_A = R)$$

dove N_i è il numero di particelle con energia $\geq E_i$ (energia relativa al livello più basso E_0) ed N è il numero totale di particelle, ovvero la frazione di particelle che popolano il livello energetico E_i è proporzionale a $e^{-E_i / K_B T}$. Questa importante relazione ricorre frequentemente in diversi campi scientifici.

ESERCIZIO - DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI DI ARRHENIUS

La costante cinetica per la decomposizione (reazione di ordine 2) dell'acetaldeide (CH_3CHO) è stata misurata nell'intervallo di T 700 - 1000 K.

T (K)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
700	0.011
730	0.035
760	0.105
790	0.343
810	0.789
840	2.17
910	20.0
1000	145



Il diagramma di $\ln k$ contro $1/T$ mostra una buona correlazione lineare. La migliore interpolazione (metodo dei minimi quadrati) ha una **pendenza** $-E_A/R = -2.21 \times 10^4$ e **intercetta** ($1/T = 0$) $\ln A = 27.0 \Rightarrow$

$$E_A = (2.21 \times 10^4 \text{ K}) \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

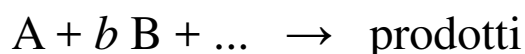
$$A = e^{27.0} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} = 5.3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

NOTA: le dimensioni di A sono quelle della costante cinetica.

EQUAZIONI CINETICHE INTEGRATE

Le equazioni cinetiche in forma differenziale correlano la velocità a concentrazioni. Sperimentalmente è più conveniente misurare concentrazioni in funzione del tempo.

Consideriamo una reazione generica



Il caso più semplice si presenta quando la v di reazione è **funzione della concentrazione di una sola specie**, cioè:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = K C_A^n \quad (\text{eq. cinetica differenziale})$$

dove n ($= 0, 1, 2, 3$) è l'ordine rispetto alla specie A (ed anche totale). Separando le variabili:

$$-dC_A / C_A^n = K dt \quad \Rightarrow \quad -C_A^{-n} dC_A = K dt$$

Ricordando che $\int x^n dx = [1/(n+1)] \cdot x^{(n+1)} + \text{cost}$, si integra tra la concentrazione iniziale $C_{A(0)}$ (a cui corrisponde il tempo $t = 0$) e la concentrazione C_A corrispondente ad un tempo t qualsiasi. Si ottiene l'equazione cinetica integrata per gli ordini **$n = 0, 2, 3$** :

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A(0)}^{n-1}} \right) = K (t-0) = K t$$

NOTA: questa equazione generale non vale per $n = 1$ perché in questo caso il denominatore $(n - 1) = 0$ non è accettabile.

Per **$n = 1$** :
$$-\int_{C_{A(0)}}^{C_A} \frac{d C_A}{C_A} = \int_0^t K dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A(0)}} = -K t$$

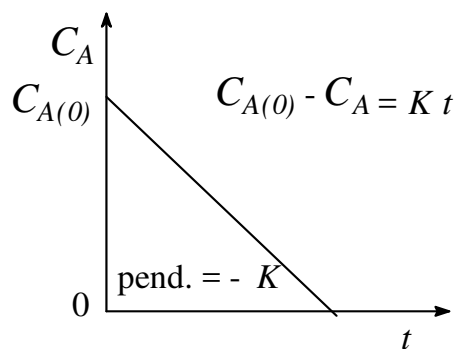
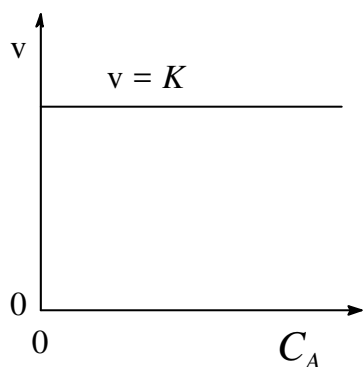
che in forma esponenziale diventa: $C_A = C_{A(0)} e^{-K t}$

Le cinetiche di ordine 1 sono frequenti. Quasi sempre non derivano da un singolo stadio elementare monomolecolare, ma da un meccanismo di reazione. Ad esempio, la catalisi enzimatica ha un'equazione cinetica integrata più complessa, ma spesso si semplifica a quella di ordine 1. Il decadimento radioattivo di nuclei instabili (quello del ^{14}C è utilizzato per la datazione di reperti vegetali o animali) segue una cinetica di ordine 1. In questo caso, la reazione avviene in un unico stadio elementare monomolecolare (ovvero, non richiede la collisione tra 2 o più particelle, ma è una singola particella che si scinde in 2 più piccole, con una certa probabilità nel tempo).

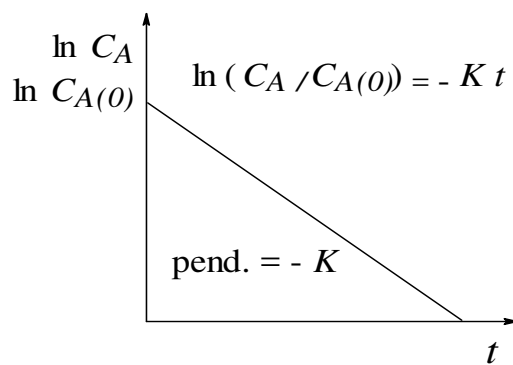
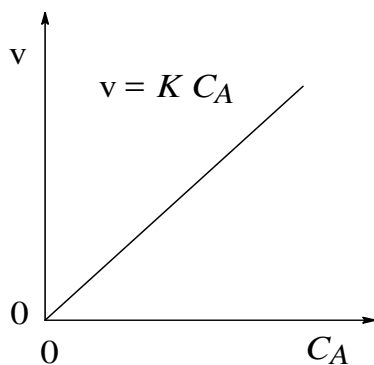
Eq. cin. differenziale

Eq. cin. integrata

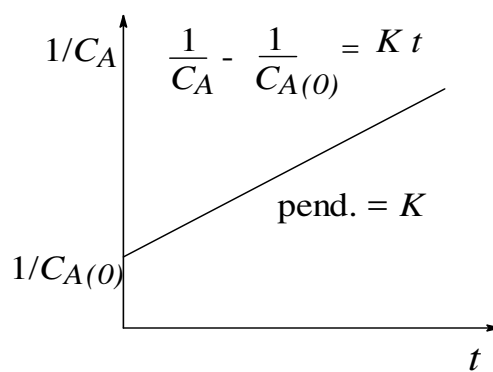
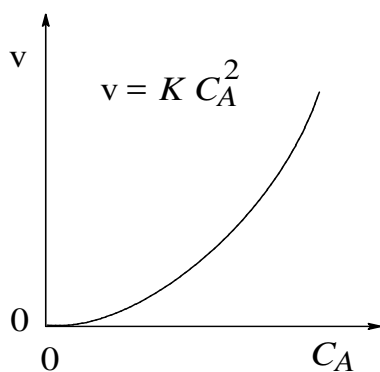
n = 0



n = 1



n = 2



Rappresentazione grafica delle equazioni cinetiche differenziali ed integrate per diversi ordini quando la velocità dipende dalla concentrazione di una sola specie.

TEMPO DI DIMEZZAMENTO

Dalle equazioni $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A(0)}^{n-1}} \right) = K t$ e $\ln \frac{C_A}{C_{A(0)}} = -K t$

(sostituendo C_A con $C_{A(0)}/2$) è facile ricavare il tempo ($t_{1/2}$) necessario per arrivare ad una concentrazione uguale a metà di quella iniziale. Per gli ordini 0,1 e 2 si trova:

n	$t_{1/2}$
0	$C_{A(0)} / (2 K)$
1	$\ln 2 / K$
2	$1 / (C_{A(0)} K)$

$t_{1/2}$ aumenta con la concentrazione iniziale per $n = 0$, è costante per $n = 1$, diminuisce per $n = 2$. La determinazione di $t_{1/2}$ al variare di $C_{A(0)}$ consente di determinare l'ordine di reazione e quindi il valore della K .

Il carbonio è presente sulla terra anche sotto forma di isotopo radioattivo ^{14}C (in tracce); si forma nella tropo- e stratosfera per interazione dei raggi cosmici con l'azoto. Il ^{14}C decade ad azoto (^{14}N) con un **tempo di dimezzamento medio di 5730 anni**. Il radioisotopo a lungo andare scomparirebbe se non venisse continuamente reintegrato. Finché un organismo è in vita, il rapporto tra la concentrazione di ^{14}C e quella degli altri due isotopi stabili di carbonio si mantiene costante e uguale a quello dell'atmosfera. Dopo la morte dell'organismo, la concentrazione di ^{14}C diminuisce in modo regolare con una legge cinetica di ordine 1.

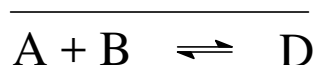
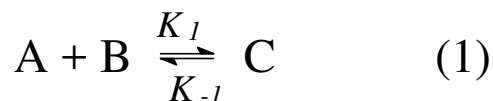
ESERCIZIO - Quale età ha una mummia con un contenuto di ^{14}C pari al 52% di quello degli organismi viventi?

$$5730 \text{ anni} = \ln 2 / K \quad \rightarrow \quad K = 1.21 \times 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$$

$$52 = 100 \exp(-K t) \quad \rightarrow \quad t = -\ln(52/100) / K = 5404 \text{ anni}$$

RELAZIONE TRA K DI EQUILIBRIO E K CINETICHE

Consideriamo le equazioni cinetiche per i due stadi elementari reversibili:



$$d[C]/dt = K_1 [A] [B] - K_{-1} [C] \quad (1)$$

$$d[D]/dt = K_2 [C] - K_{-2} [D] \quad (2)$$

All'equilibrio le concentrazioni non cambiano, quindi

$$K_1 [A] [B] - K_{-1} [C] = 0 \quad (1)$$

$$K_2 [C] - K_{-2} [D] = 0 \quad (2)$$

che possono essere riarrangiate come:

$$\frac{[C]}{[A] [B]} = \frac{K_1}{K_{-1}} = K_{eq1} \quad (1)$$

$$\frac{[D]}{[C]} = \frac{K_2}{K_{-2}} = K_{eq2} \quad (2)$$

e mostrano che la costante di equilibrio di ciascuno stadio elementare è il rapporto tra la costante cinetica diretta e inversa.

Inoltre, la costante di equilibrio per la reazione netta è il rapporto tra la produttoria delle costanti dirette e quelle inverse:

$$K_{eq} = \frac{[D]}{[A][B]} = K_{eq1} \cdot K_{eq2} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} K_{-2}} = \frac{\prod_i K_i}{\prod_i K_{-i}}$$

Esiste quindi una relazione tra le K cinetiche e la K di equilibrio. La conoscenza delle K cinetiche diretta e inversa è un'informazione (più difficile da ottenere, ma) più completa rispetto alla sola conoscenza della K di equilibrio. Dalle prime, infatti, si può ottenere la K di equilibrio, mentre non è vero il contrario. La K_{eq} non rivela se il rapporto tra le concentrazioni (costanti) di prodotti e reagenti all'equilibrio è dovuto a velocità dirette e inverse entrambe molto grandi o entrambe molto piccole.

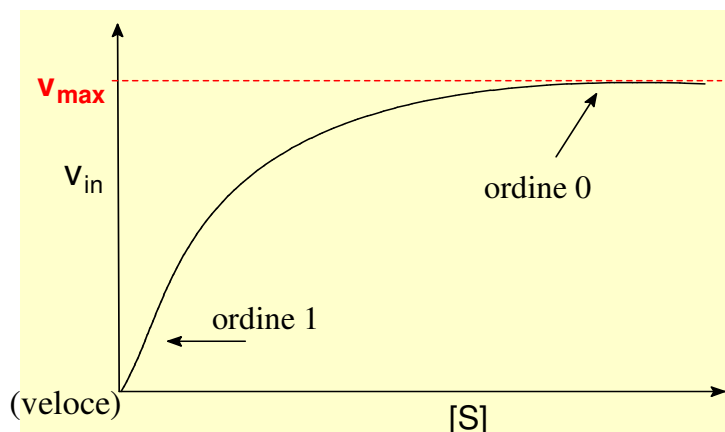
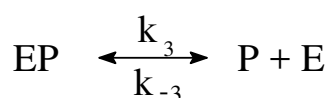
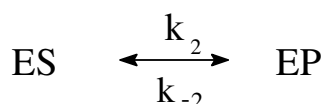
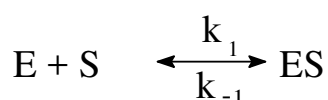


Leonor Michaelis e Maud Menten

Nel 1913 formularono il meccanismo per la **catalisi enzimatica** (Università di Berlino).

CATALISI ENZIMATICA

MECCANISMO



Il meccanismo di **Michaelis-Menten** prevede che la velocità di formazione del prodotto sia prop. a $[ES]$ e coincida con quella del complesso EP (3° stadio veloce) $\Rightarrow v = k_2 [ES]$

Stato stazionario per l'intermedio **ES** $\Rightarrow d[ES]/dt = 0 = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [EP] = 0$;

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EP]$$

All'inizio della reazione, $[EP]$ e $[P] \approx 0 \Rightarrow$ si possono trascurare le reaz. inverse del 2° e 3° stadio \Rightarrow il risultato trovato quindi vale per le **velocità iniziali**.

$$[ES] = \frac{k_1 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \Rightarrow v_{in} = \frac{k_2 [E_0] [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

Casi limite :

$$[S] \ll K_M \Rightarrow v_{in} = K_{oss} [S]$$

$$[S] \gg K_M \Rightarrow v_{in} = v_{max}$$

ovvero, ordine 1 e 0, rispettivamente.

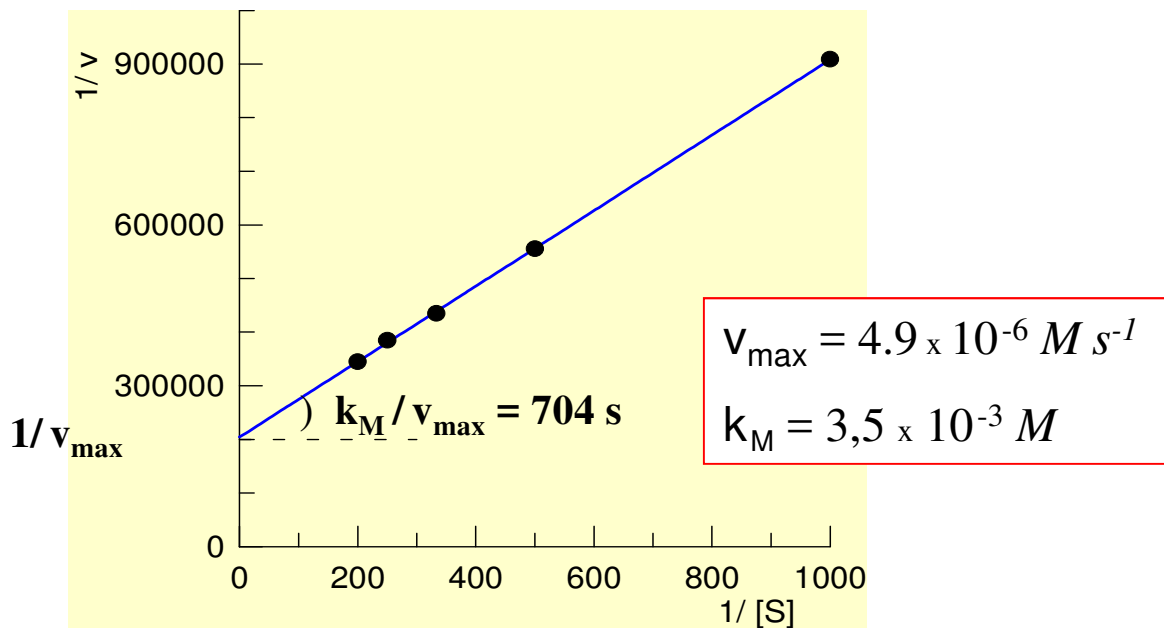
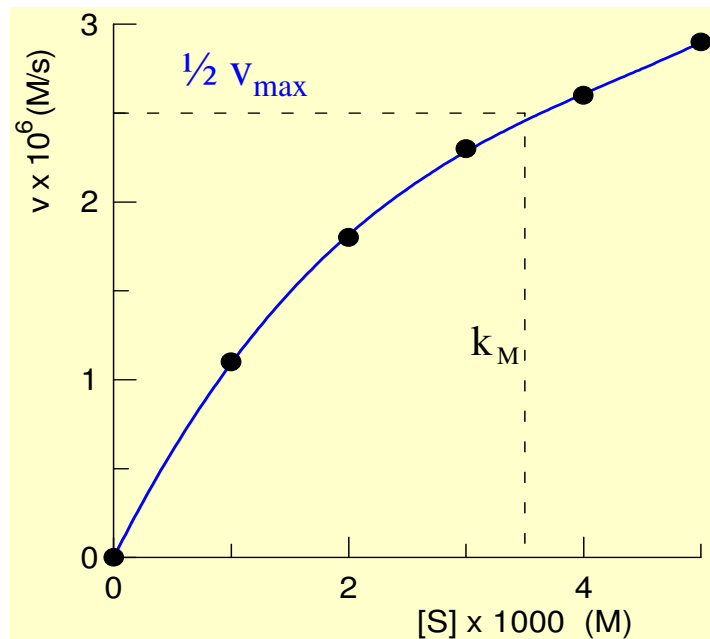
↓

NOTA: in corrispondenza di $v = v_{max}/2$ si ha $[S] = K_M$

Fissata $[E_0]$, v_{\max} e k_M (costante di Michaelis) sono i parametri caratterizzanti. Non sempre i dati sperimentali consentono di identificare direttamente v_{\max} . Si può usare il metodo del "doppio reciproco":
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{k_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

ESERCIZIO – Determinare v_{\max} e k_M dai dati sperimentali:

$[S]$ <i>mM</i>	V_{in} $\mu M s^{-1}$
1.0	1.1
2.0	1.8
3.0	2.3
4.0	2.6
5.0	2.9



B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand)

L'eliminazione del carbonio organico (OR) dalle acque reflue è affidata a microorganismi (MO) aerobi che, in presenza di O_2 , si accrescono a spese di OR, con produzione di CO_2 e di altri composti con alto numero di ossidazione, come sali di SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4^{---} , ...



$$d[O_2]/dt \cdot 1/\nu_1 = d[OR]/dt \cdot 1/\nu_2 = d[MO]/dt \cdot 1/\nu_3$$

(con: $\nu_1, \nu_2 < 0$; $\nu_3, \nu_4 > 0$)

La massa (conc.) dei microorganismi si accresce nel tempo a spese di OR secondo la legge cinetica della catalisi enzimatica (meccanismo di Michaelis-Menten) :

$$d\rho_{MO}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $\rho_i = C_i M_i$; $\mu \equiv t^{-1}$ (vel. specif. per unità di conc. MO)

\Rightarrow Dalla stechiometria, con $y = |\nu_{3,M}/\nu_{2,M}| > 0$ (che tiene conto dei diversi sia coefficienti stechiometrici che pesi molecolari):

$$-d\rho_{OR}/dt = 1/y \cdot d\rho_{MO}/dt = (\mu \cdot \rho_{MO}/y) \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $K_M \gg \rho_{OR}$:

$$-d\rho_{OR}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} / (y K_M) \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{OR}$$

\Rightarrow **cinetica di ordine 1** ($K_{OR} \equiv t^{-1}$) : $\rho_{OR} = \rho_{OR}(0) \cdot e^{-K_{OR} \cdot t}$

$$-d\rho_{O_2}/dt = -d\rho_{OR}/dt \cdot (v_{1,M}/v_{2,M})$$

Immaginando che a tempo = 0 sia presente disciolto l'ossigeno necessario ($\rho_{O_2}(0) = BOD_{\infty}$) per reagire stechiometricamente con tutto OR:

$$-d\rho_{O_2}/dt = (v_{1,M}/v_{2,M}) K_{OR} \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{O_2}$$

$$\Rightarrow \rho_{O_2}(t) = \rho_{O_2}(0) e^{-K_{OR} t}$$

$$\mathbf{BOD_t (mg/L) = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(t)}$$

ovvero, $[O_2]$ consumata al tempo t

$$BOD_t = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2} = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot (\rho_{OR}(0) - \rho_{OR}) = \rho_{O_2}(0) \cdot (1 - e^{-K_{OR} t})$$

$$\Rightarrow \mathbf{BOD_t = L_0 (1 - e^{-K_{OR} t})} ; \quad \mathbf{\rho_{O_2} = L_0 e^{-K_{OR} t}}$$

dove $L_0 = \rho_{O_2}(0) = BOD_{\infty} = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot \rho_{OR}(0)$ = ossigeno (mg/L) necessario per ossidare tutto il carbonio organico iniziale (è convenzione diffusa usare il simbolo L per indicare la densità di ossigeno).

→ $\rho_{O_2} (= L_t)$ in funzione del tempo si trova dalla differenza $(L_0 - BOD_t) = L_t$, che richiede la precedente determinazione di L_0 (ovvero, BOD_{∞}).

→ quindi, la pendenza del diagramma lineare $\ln \rho_{O_2} / t$ (cinetica di ordine 1) fornisce la K_{OR} .

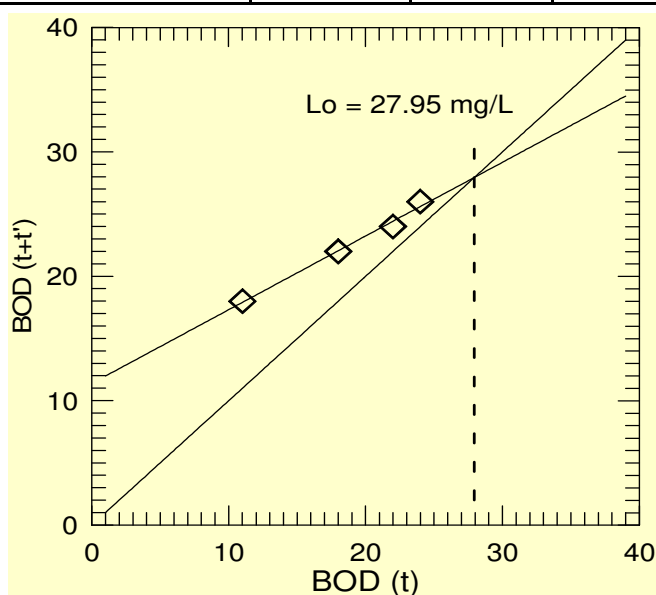
In questo modo si determinano i due parametri (BOD_{∞} e K_{OR}), entrambi importanti, che caratterizzano il processo.

Uno dei metodi più convenienti per ottenerli da una tabella di dati di BOD è il metodo di Fujimoto.

Metodo di Fujimoto

NOTA – 1) Le tabelle di dati non forniscono p_{O_2} presente al tempo t , bensì quello consumato (BOD); 2) Questo metodo richiede che i valori di BOD siano misurati ad intervalli di tempo costanti.

t (giorni)	2	4	6	8	10
BOD (mg/L)	11	18	22	24	26



Si diagramma il BOD al tempo t contro quello misurato al tempo $(t + \Delta t)$. La intersezione con la bisettrice fornisce il valore di L_0 (BOD_∞).

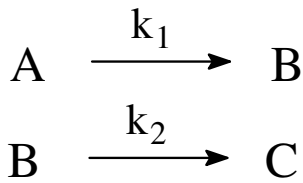
t (giorni)	$L = 27,95 - \text{BOD}$	$\ln L$
2	16.95	2.830
4	9.95	2.298
6	5.95	1.783
8	3.95	1.374
10	1.95	0.668

Diagrammando $\ln L$ contro $t \rightarrow K_{OR} = 0,263 \text{ g}^{-1}$

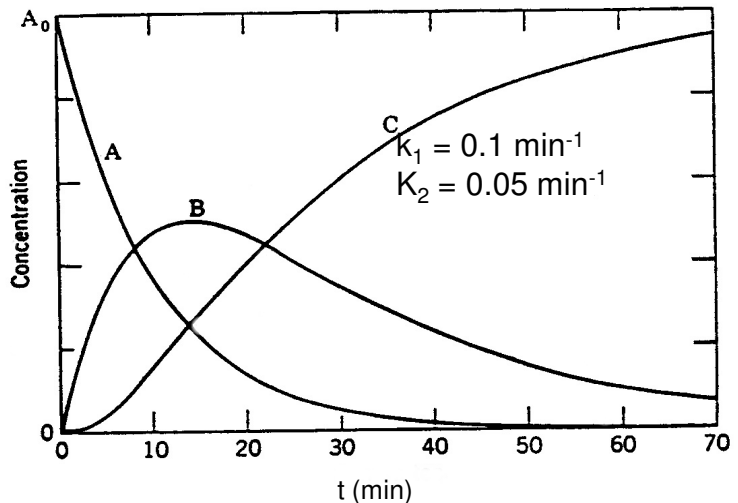
REAZIONI CONSECUTIVE (di ordine 1) dette anche “reazioni in serie”.

La soluzione cinetica del meccanismo è utilizzata per valutare il deficit di ossigeno in un corso d'acqua per BOD

MECCANISMO



con $[B_0] = [C_0] = 0$
 $[A] + [B] + [C] = [A_0]$
 ad ciascun tempo t .



$$-d[A]/dt = k_1[A] \quad * \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \quad * \quad d[C]/dt = k_2[B]$$

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (\text{A scompare con cinetica di ordine 1})$$

Dall'equaz. differenziale **non** omogenea

$$d[B]/dt + k_2 [B] = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

si ottiene (vedi appendice) la soluzione per la concentraz.
 dell'intermedio B, con $[B_0] = [C_0] = 0$

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

Ponendo $d[B]/dt = 0$ si ottiene il tempo (t_{\max}) al quale la
conc. di B è massima :

$$t_{\max} = \frac{\ln (k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

Appendice (non richiesta): soluzione per intermedio B

(con il metodo della variazione dei parametri)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_o]e^{-k_1t} - k_2[B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = Q(t) \quad (Eq.1)$$

$$\text{con } Q(t) = k_1[A_o]e^{-k_1t}$$

Risoluzione dell'equazione omogenea:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0 \Rightarrow \frac{d[B]}{d[B]} = -k_2 t \Rightarrow \ln[B] = -k_2 t + \cos t$$

$$\Rightarrow [B] = A e^{-k_2t} \quad (\text{con } A = \cos t)$$

Per la non omogenea Eq.1, la soluzione diventa:

$$[B] = A(t) e^{-k_2t} \quad (Eq.2) \quad \text{dove } A(t) \text{ è un'opportuna funzione del tempo}$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = \frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2t} + A(t) (-k_2 e^{-k_2t})$$

e sostituendo in Eq.1:

$$\frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2t} - A(t) k_2 e^{-k_2t} + k_2 A(t) e^{-k_2t} = Q(t)$$

$$\Rightarrow dA(t) = Q(t) e^{-k_2t} dt \Rightarrow A(t) = \int_0^t Q(t) e^{-k_2t} dt + \cos t$$

$$\text{Sostituendo in Eq.2: } [B] = e^{-k_2t} \left[\int_0^t Q(t) e^{k_2t} dt + \cos t \right]$$

$$[B] = e^{-k_2t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{-k_1t} e^{k_2t} dt + \cos t \right]$$

$$[B] = e^{-k_2t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{(k_2-k_1)t} dt + \cos t \right] \quad (Eq.3)$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right) + \cos t \right]$$

$$[B] = \frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) + \cos t e^{-k_2 t}$$

NOTA – 1) Con $[B_o] = 0$, $\cos t e^{-k_2 t} = 0 \Rightarrow \cos t = 0$

2) Forma indeterminata per $k_2 = k_1$, nel qual caso la Eq.3 diventa

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1 [A_o] dt + \cos t \right] = k_1 [A_o] t e^{-k_2 t}$$

con $[B_o] = 0$, mentre $t_{\max} = 1/k_2 = 1/k_1$

Dalla relazione $[C] = [A_o] - [A] - [B]$, sostituendo per $[A]$ e $[B]$ si ottiene:

$$[C] = [A_o] \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]$$

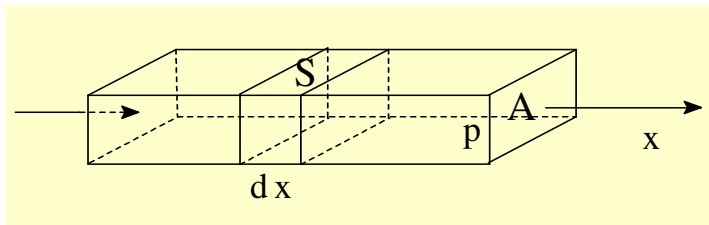
STATO STAZIONARIO PER L'INTERMEDIO B:

nel caso in cui si possa applicare l'approssimazione di $[B] =$ costante, la soluzione si semplifica molto:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A_o] e^{-k_1 t}$$

Dal confronto con la soluzione accurata si deduce che la approssimazione si può applicare solo se $k_2 \gg k_1$ e $k_2 t \gg 1$, ovvero, una situazione simile a quella in cui A si trasformi direttamente in C.

DEFICIT DI OSSIGENO IN UN CORSO D'ACQUA CAUSATO DA B.O.D.



La concentrazione di ossigeno in ciascun volumetto ($A dx$) è determinata da 2 reazioni opposte:

consumo di O_2 (B.O.D.): $-d\rho_{os}/dt = k_1 L_o e^{-k_1 t}$

trasferimento di O_2 dall'aria all'acqua:

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \quad \text{con } k_2 \propto S/V \Rightarrow k_2 \propto 1/p$$

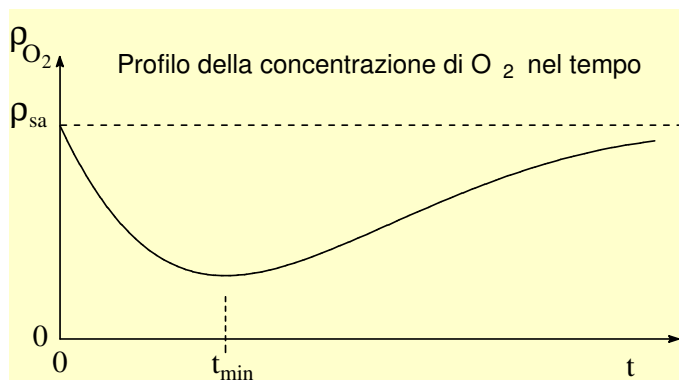
dove la velocità è proporzionale al deficit di ossigeno rispetto alla concentrazione di saturazione e inversamente proporzionale alla profondità p (si assume p uniforme nel volume).

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) - k_1 L_o e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow d(\rho_{sa} - \rho_{os})/dt = k_1 L_o e^{-k_1 t} - k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os})$$

$(\rho_{sa} - \rho_{os})$ corrisponde all'intermedio B nelle reaz. consec.

$$\Rightarrow (\rho_{sa} - \rho_{os}) = [k_1 L_o / (k_2 - k_1)] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



Il tempo corrispondente alla concentrazione minima di O_2

$$t_{\min} = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1)$$

dipende solo da k_1 e k_2 , mentre il valore della concentrazione minima dipende anche da L_o (BOD_∞).

Deficit di O₂ in un corso d'acqua dovuto a presenza di BOD
(Profilo conc./tempo ottenuto dal programma "ossigeno.bas", in ambiente GWBASIC)

$$\rho_{\text{satrazione}} = 10 \text{ mg/L } (T = 16 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

A) $L_o = 20 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

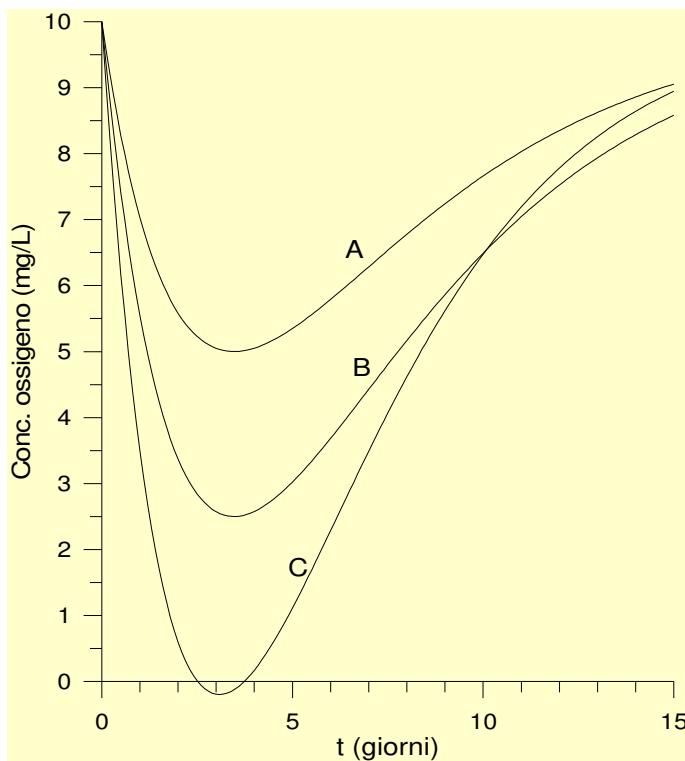
$$\rho_{\text{min.}} = 5.00 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

B) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = 2.50 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

C) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.3 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.35 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = -0.197 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.08 \text{ giorni}$$



Nota :

Il valore minimo di ρ dipende da L_o , k_1 e k_2 , mentre il tempo corrispondente dipende solo da k_1 e k_2 .

UTILIZZO DI PROPRIETA' FISICHE AL POSTO DELLA CONCENTRAZIONE

L'indagine cinetica e la determinazione dei parametri che la caratterizzano partono dalla elaborazione di dati sperimentali di concentrazione in funzione del tempo. Tale analisi chimica del sistema spesso non è né semplice né rapida.

Fortunatamente, in molti casi può essere convenientemente sostituita dalla misura di una **proprietà fisica** (λ) dell'intero sistema (ad es., indice di rifrazione, assorbanza nell'IR o UV o visibile, ecc.) nel tempo. Gli unici requisiti sono: 1) variazione di λ grande rispetto alla sensibilità dello strumento di misura; 2) additività di λ (λ totale = somma λ parziali); 3) deve esistere una relazione matematica precisa tra concentrazione e λ (ma in pratica l'unica utilizzabile è la proporzionalità).

Si può esaminare il caso più semplice di reazione:

A \rightarrow B (in presenza di solvente) poiché è facilmente comprensibile che i risultati possono essere estesi a qualsiasi reazione più complessa.

Se la reazione va a **completezza**, a un tempo t (qualsiasi) :

$$\lambda = k_A[A] + k_B([A_0] - [A]) + k_B[B_0] + \lambda_{\text{SOL}}$$

$$\text{a } t = 0 : \quad \lambda_0 = k_A[A_0] + k_B[B_0] + \lambda_{\text{SOL}}$$

$$\text{a } t = \infty : \quad \lambda_{\infty} = k_B[A_0] + k_B[B_0] + \lambda_{\text{SOL}}$$

$$\rightarrow \lambda - \lambda_{\infty} = k_A[A] + k_B([A_0] - [A]) - k_B[A_0] = (k_A - k_B)[A]$$

$$\rightarrow \lambda_0 - \lambda_{\infty} = k_A[A_0] - k_B[A_0] = (k_A - k_B)[A_0]$$

$$\Rightarrow (\lambda - \lambda_{\infty}) / (\lambda_0 - \lambda_{\infty}) = [A] / [A_0]$$

Nota : non è richiesto che le varie k di proporzionalità siano uguali tra di loro e non importa conoscerle perché nel rapporto si elidono. Non si può risalire al valore assoluto di $[A]$, ma solo al rapporto $[A]/[A_0]$.

Per una reazione di ordine 1:

$$\ln ([A]/[A_0]) = \ln [(\lambda - \lambda_\infty) / (\lambda_0 - \lambda_\infty)] = -k t$$

ma (se pure in modo meno diretto) la relazione può essere utilizzata anche per $n \neq 1$.

Per una reazione di **equilibrio** $A \leftrightarrow B$:

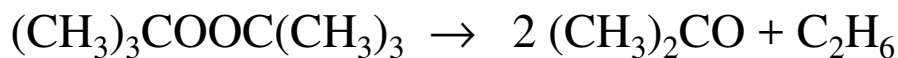
$$\lambda_{eq} = k_A [A_{eq}] + k_B [A_0 - A_{eq}] + k_B [B_0] + \lambda_{SOL}$$

da cui, con le relazioni precedenti, si trova:

$$(\lambda - \lambda_{eq}) / (\lambda_0 - \lambda_{eq}) = ([A] - [A_{eq}]) / ([A_0] - [A_{eq}])$$

risultato direttamente utilizzabile per reazioni reversibili di ordine 1.

UTILIZZO DI PROPRIETA' FISICHE AL POSTO DELLA CONC.



Decomposition of **di-*t*-butyl peroxyde** at 154.6 °C

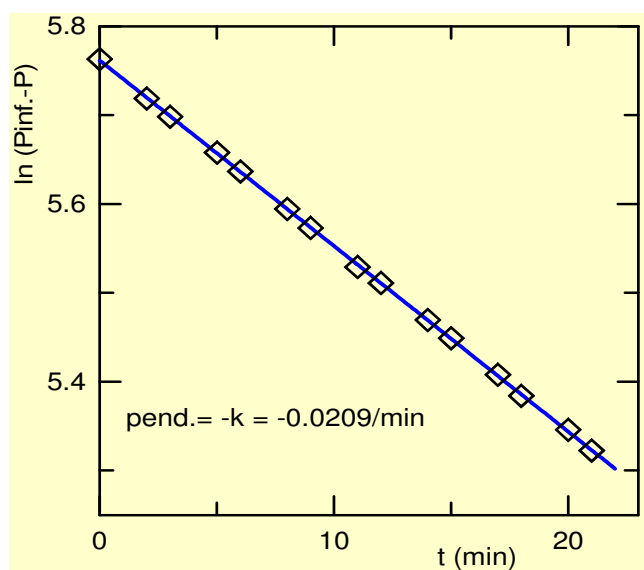
	time (min)	P (mm Hg)	$P_\infty - P$	$K \times 10^4 \text{ (s}^{-1})^a$
$P_\infty \approx 3 P_0$	0	173.5	318.3	
	2	187.3	304.5	
	3	193.4	298.3	3.58
n = 1 $([A] / [A_0]) =$ $(P_\infty - P) / (P_\infty - P_0)$	5	205.3	286.5	3.39
	6	211.3	280.5	3.42
	8	222.9	268.9	3.50
	9	228.6	263.2	3.45
	11	239.8	251.9	3.61
	12	244.4	247.4	3.44
	14	254.5	237.3	3.32
	15	259.2	232.5	3.43
	17	268.7	223.1	3.43
	18	273.9	217.9	3.60
	20	282.0	209.7	3.45
	21	286.8	204.9	3.42
	∞	491.8		av. 3.46 ± 0.07

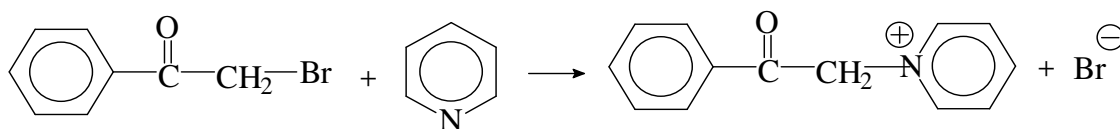
^a rate constants evaluated for successive 3-min intervals

NOTA: per ottenere la pendenza ($-k$) basta diagrammare $\ln (P_\infty - P)$ contro t .

$$k = 0.0209 \text{ min}^{-1}$$

$$= 3.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$





I prodotti sono specie cariche: nel tempo aumenta la **conduttività (C)**

$$n = 2 \quad v = k [A] [B] \quad \text{con } [A_0] = [B_0] \rightarrow v = k [A]^2$$

$$(1/[A]) - (1/[A_0]) = k t$$

Moltiplicando e dividendo $1/[A]$ per $[A_0]$ si ottiene:

$$(1/[A_0]) ([A_0]/[A]) - (1/[A_0]) = k t$$

e sostituendo $[A_0]/[A]$ con $(C_\infty - C_0)/(C_\infty - C)$

$$\rightarrow (1/[A_0]) (C_\infty - C_0) / (C_\infty - C) - (1/[A_0]) = k t$$

\Rightarrow c'è una relazione lineare tra $1/(C_\infty - C)$ e t , con pendenza $= k [A_0] / (C_\infty - C_0)$

NOTA: occorre quindi conoscere anche concentrazione e conduttività a $t = 0$.

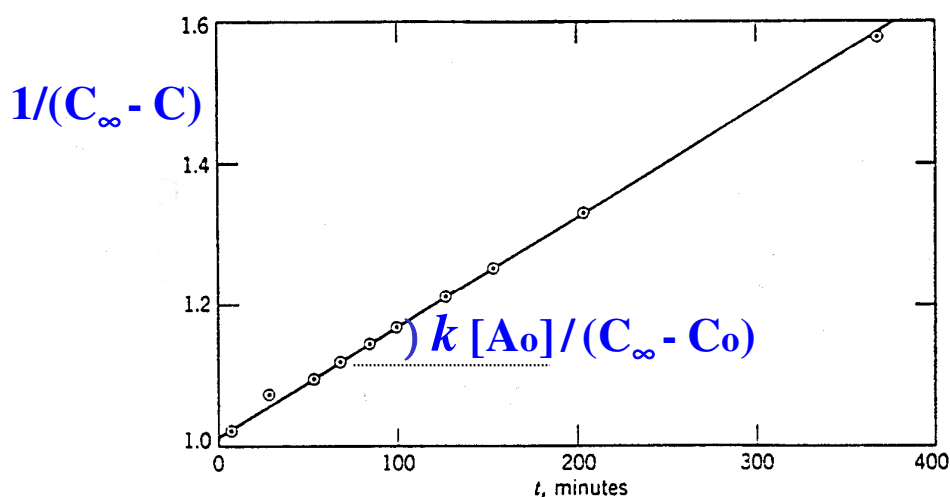


Fig. 3. Reaction of phenacyl bromide and pyridine as second-order with equal initial concentrations (McGuire).